

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

MARIANA BERALDO MASUTTI

**“O MANGUEZAL DO ITACORUBI COMO BARREIRA
BIOGEOQUÍMICA: ESTUDO DE CASO”**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina, para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a Dr^a Clarice M. N. Panitz

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA
NOVEMBRO DE 1999

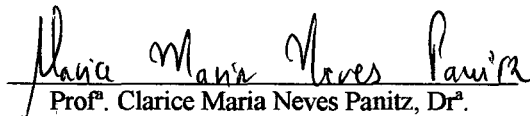
**“O MANGUEZAL DO ITACORUBI COMO BARREIRA BIOGEOQUÍMICA.
ESTUDO DE CASO.”**

MARIANA BERALDO MASUTTI

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL
na Área de Uso e Proteção de Ambientes Costeiros.

Aprovado por:


Prof.^a Clarice Maria Neves Panitz, Dr.^a
(Orientadora)


Prof. Marcos Rival da Silva, Dr.


Prof. Flávio Rubens Lapolli
(Coordenador)


Prof. Edurado Juan Soriano-Sierra, Dr.

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
NOVEMBRO/1999

Dedico este trabalho aos meus pais,
Leonardo Masutti e Silvia Beraldo Masutti.

“ ... o medo dá origem ao mal; o homem coletivo sente a necessidade de lutar; o orgulho, a arrogância, a glória; enche a imaginação de domínio; são demônios os que destroem o poder bravio da humanidade... ”

“ ... o sol queimou, queimou, a lama do rio, eu vi um Chié andando devagar, vi um Aratu prá lá e prá cá, vi um caranguejo, andando pro sul, saiu do mangue virou gabiru...”

Chico Science

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Clarice Maria Neves Panitz, pela orientação, confiança e amizade, e por ter me levado a conhecer a riqueza dos manguezais...

Ao Prof. M. Érico Porto Filho (Depto de Geociências, CFH /UFSC) pelo auxílio no planejamento da amostragem, bem como na coleta e identificação dos mariscos e caranguejos.

Aos técnicos do LIMA, especialmente ao Nilton Cézar Pereira, por sua inestimável ajuda nas análises de metais.

Ao João Sérgio (Laboratório de Sedimentologia, Depto de Geociências, CFH/UFSC), pelas análises de granulometria e pelo auxílio nas coletas.

Ao Prof. Dr. Darci O. P. Trebien (CCA/ UFSC), pelas facilidades concedidas quanto ao uso das dependências do Laboratório de Solos, e ao técnico Francisco Wagner, pela ajuda nas digestões de material biológico.

Aos amigos Patrícia F. Silvério e Prof. Dr. Antonio A. Mozeto (Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, DQ/ UFSCAR), pelas análises de sulfeto.

Ao pessoal do LIEAAM, especialmente ao Roberto.

À Jucélia e Marcilene da Central de Análises (Depto de Química/ UFSC).

Às técnicas do CCB, Mara Bedin e Karla Zanenga Scherer, pelas facilidades concedidas quanto à utilização das dependências dos laboratórios do Depto de Ecologia e Zoologia.

Ao Maurício Pereira Paiva, secretário do PPG em Engenharia Ambiental.

Ao Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil, pela avaliação do trabalho.

Aos amigos Carla, Octávio e Wanely, pelo "apoio logístico" no final de minha estadia em Florianópolis.

Ao Zuba, por todo o carinho, apoio, atenção e companheirismo.

A todos os que de certa forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao FNMA, pelo apoio financeiro através do convênio com a COMCAP/FLORAM (Projeto FAPEU n ° 046/98).

ABSTRACT

Mangroves are characteristic ecosystems of tropical coastal zones, distributing almost throughout Brazilian coast; contributing to coastal zones fertilising and acting as a nursery to countless organisms species. Metals are persistent and cumulative contaminants, susceptible to bioaccumulation through trophic chains. Due to its peculiar characteristics, mangroves may act as sinks or sources of metals to biota and neighbouring ecosystems. Itacorubi's mangrove received special attention due to its location, in the urban area of Florianópolis city (Santa Catarina, Brazil) and suffers various impacts, such as sewage reception, landfills and, mainly, by a waste landfill. Metals contamination of this ecosystem has been reported. The objective of this work was determining the metals concentration in biotic compartments (*S. alterniflora*, *M. guyanensis*, *C. granulata*) and abiotic (sediment and interstitial water) from this mangrove, in order to evaluate the actual quality of the ecosystem and its function as a biogeochemistry barrier to anthropic input of metals. The results obtained show that Itacorubi's mangrove are moderately contaminated, mainly by Cd and Cu; its function as a biogeochemistry barrier was verified and studied organisms presented as good bioindicators. With exception to Pb, the mangrove showed higher metals concentrations in relation to previous works. The waste landfill seems to be the major metals source and, however, may also be subjected to input from the adjacent bay.

RESUMO

Manguezais são ecossistemas característicos das zonas costeiras tropicais e se distribuem ao longo de quase toda a costa brasileira; contribuem para a fertilização de áreas costeiras e atuam como berçário para inúmeras espécies de organismos. Metais são contaminantes persistentes e cumulativos, podendo sofrer bioacumulação através da cadeia trófica. Devido às suas características particulares, os manguezais podem agir como sumidouro ou fonte de metais para a biota e para os ecossistemas adjacentes. O manguezal do Itacorubi tem recebido especial atenção devido à sua localização, no perímetro urbano da cidade de Florianópolis (Santa Catarina, Brasil) e sofre diversos impactos, como a recepção de esgotos, aterros e, principalmente, por um aterro de lixo. A contaminação por metais desse ecossistema já tem sido documentada. O objetivo deste trabalho foi determinar concentrações de metais em compartimentos bióticos (*S. alterniflora*, *M. guyanensis*, *C. granulata*) e abióticos (sedimento e água intersticial) desse manguezal, a fim de se avaliar a qualidade atual do ecossistema e sua função como barreira biogeoquímica ao aporte antrópico de metais. Os resultados obtidos indicam que o manguezal do Itacorubi encontra-se moderadamente contaminado, principalmente por Cd e Cu; sua função como barreira biogeoquímica foi verificada e os organismos estudados mostraram-se bons bioindicadores. Com exceção de Pb, o manguezal apresentou maiores concentrações de metais em relação a estudos anteriores. O aterro de lixo parece ser a principal fonte de metais, que, entretanto, pode estar também sujeito ao aporte através da baía adjacente.

SUMÁRIO

1- Introdução	1
2- Justificativa	5
3- Objetivos	10
3.1- Objetivos Gerais	10
3.2- Objetivos Específicos	10
4- Revisão Bibliográfica	11
4.1- Manguezais	11
4.1.1- Produtividade	13
4.1.2- Vegetação	14
4.1.3- Substrato	15
4.1.4- Água Intersticial	18
4.1.5- Águas Superficiais e Matéria em Suspensão	20
4.1.6- Transporte e Balanço de Massa	22
4.2- Metais no Ciclo Biogeoquímico	24
4.2.1- Interações nos Compartimentos Abióticos	25
4.2.2- Metais em Sedimentos	27
4.3- O Manguezal como Barreira Biogeoquímica	35
4.4- Biodisponibilidade	41
4.5- Bioacumulação	44
4.6- Toxicidade	48
4.6.1- Toxicidade de Metais Pesados	51
4.6.2- Seletividade	54
4.6.3- Defesa Biológica	55
4.6.4- Metalotioneínas	56
5- Área de estudo	57
5.1- Aterro de Lixo	64
5.2- Metais no manguezal do Itacorubi	65
6- Metodologia	68
6.1- Espécies estudadas	73
6.1.1- <i>Mytella guyanensis</i>	73

6.1.2- <i>Chasmagnatus granulata</i>	73
6.1.3- <i>Spartina alterniflora</i>	75
6.2- Coleta de Amostras	77
6.2.1- <i>Mytella guyanensis</i> e <i>Chasmagnatus granulata</i>	77
6.2.2- <i>Spartina alterniflora</i>	77
6.2.3- Sedimento	78
6.2.4- Água Intersticial	79
6.2.5- Chorume	79
6.2.6- Testemunho	80
6.3- Preparo e Digestão das Amostras	80
6.3.1- <i>Mytella guyanensis</i> e <i>Chasmagnatus granulata</i>	80
6.3.2- <i>Spartina alterniflora</i>	81
6.3.3- Água e Chorume	82
6.3.4- Sedimento	82
6.4- Análise de Metais	85
6.5- Equipamentos Utilizados	86
6.5.1- Análises Físico-Químicas	86
6.5.2- Análises de SVA	86
6.5.3- Preparação das Amostras	86
6.5.4- Análises de Metais	86
6.6- Quantificação do Impacto Ambiental	87
6.7- Fator de Concentração	88
7- Resultados e Discussão	89
7.1- Compartimentos Abióticos	89
7.1.1- Água Intersticial	89
7.1.2- Sedimento	93
7.1.3- Quantificação do Impacto Ambiental	119
7.2- Compartimentos Bióticos	122
7.2.1- <i>Spartina alterniflora</i>	122
7.2.2- <i>Mytella guyanensis</i>	128
7.2.3- <i>Chasmagnatus granulata</i>	133
7.3- Bioacumulação	139

7.3.1- <i>Spartina alterniflora</i>	139
7.3.2- <i>Mytella guyanensis</i>	142
7.3.3- <i>Chasmagnatus granulata</i>	145
7.4- Considerações Finais	148
8- Conclusões	159
8.1- Fatores Abióticos.....	159
8.2- Fatores bióticos	161
9- Sugestões para trabalhos futuros	165
9.1- Propostas de manejo para os stressores artificiais impostos ao manguezal do Itacorubi.....	165
10- Referências Bibliográficas.....	167
ANEXO 1: Concentrações <i>background</i> de metais.	181
ANEXO 2: Correlações lineares.....	185
ANEXO 3: Fatores de Concentração	193

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Localização geográfica do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	6
Figura 02: Principais processos metabólicos em sedimentos anóxicos de manguezal (Lacerda, 1998).....	17
Figura 03: Representação esquemática da mobilização pós-deposição de metais traço em sedimentos costeiros (Lacerda, 1998).	19
Figura 04: a) Comportamento não conservativo da matéria em suspensão em estuários b) Padrão de circulação estuarino e processos de adsorção (Salomons & Forstner, 1984).....	21
Figura 05: Representação esquemática dos reservatórios de metais e suas interações nos sistemas aquáticos e terrestres (Salomons & Forstner, 1984).	24
Figura 06: Representação esquemática da ciclagem de metais quelados acima da redoxclina (Salomons & Forstner, 1984).....	31
Figura 07: Sistema de raízes de <i>Avicennia</i> (Harbison, 1986)	39
Figura 08: Disponibilidade das formas metálicas para a biota (Salomons & Forstner, 1984).....	42
Figura 09: Porcentagem biodisponível do conteúdo metálico total em duas profundidades do sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	113
Figura 10: Distribuição vertical de metais em core de 50 cm de sedimento coletado próximo ao aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	118
Figura 11: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Spartina alterniflora</i> , em função da água intersticial no manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC.	140
Figura 12: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Spartina alterniflora</i> , em função do sedimento (fração mobilizável) do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC.	141
Figura 13: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Mytella guyanensis</i> , em função da água intersticial do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC.	143
Figura 14: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Mytella guyanensis</i> , em função do sedimento do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC.....	144
Figura 15: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Chasmagnatus granulata</i> , em função da água intersticial do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC.	146

Figura 16: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>chasmagnatus granulata</i> , em função do sedimento do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC.....	147
Figura 17: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	151
Figura 18: Concentrações totais de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe e Al no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	152
Figura 19: Concentrações mobilizáveis de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe e Al no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	153
Figura 20: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Spartina alterniflora</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	154
Figura 21: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Mytella guyanensis</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	155
Figura 22: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Chasmagnatus granulata</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	156
Figura 23: Principais vias de ingestão de metais pelos compartimentos bióticos do manguezal do Itacorubi.	158
Figura 24: Principais processos dos metais em <i>Spartina alterniflora</i>	158

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 01: Visão geral do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	58
Fotografia 02: Delimitação da bacia de drenagem do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	60
Fotografia 03: Área 1	69
Fotografia 04: Área 2	70
Fotografia 05: Área 3	70
Fotografia 06: Área 4	71
Fotografia 07: Área 5	71
Fotografia 08: Localização das áreas de amostragem no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	72
Fotografia 09: <i>Mytella guyanensis</i>	73
Fotografia 10: <i>Chasmagnatus granulata</i>	74
Fotografia 11: <i>Spartina alterniflora</i>	75
Fotografia 12: Coleta da camada sub-superficial do sedimento.....	78
Fotografia 13: Trincheira utilizada na coleta de água intersticial.....	79
Fotografia 14: Amostras compostas de <i>M. guyanensis</i> e <i>C. granulata</i>	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Exemplos de enriquecimento de metais em bivalves em relação à água em sua vizinhança (Reeve, 1994).....	45
Tabela 02: Parâmetros climatológicos para a ilha de Santa Catarina com base em série histórica.....	59
Tabela 03: Características físico-químicas da água intersticial das áreas amostradas no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	90
Tabela 04: Concentrações médias de metais dissolvidos na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	92
Tabela 05: Valores de pH, Eh e concentrações de SVA para amostras de sedimento para as áreas amostradas no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	95
Tabela 06: Análise de distribuição de tamanho de grão.	96
Tabela 07: Teores médios de matéria orgânica e carbonato para as amostras de sedimento analisadas.....	98
Tabela 08: Concentrações médias e desvios padrão dos metais totais nas amostras de sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	103
Tabela 09: Concentrações médias de metais totais encontradas no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) em diferentes trabalhos.....	104
Tabela 10: Concentrações de metais totais em manguezais da ilha de Santa Catarina (SC), Ilha Grande (RJ) e Rio de Janeiro (RJ).....	105
Tabela 11: Concentrações médias e desvios padrão dos metais potencialmente biodisponíveis nas amostras de sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	110
Tabela 12: Concentrações de metais na fração fracamente ligada do sedimento em diferentes manguezais do Brasil	111
Tabela 13: Parâmetros físico-químicos e metais analisados no líquido percolado do aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	115
Tabela 14: Concentrações totais de, matéria orgânica (perda ao fogo 500 °C) e carbonatos totais (perda ao fogo 1000 °C) em core de 50 cm de sedimento coletado próximo ao aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	117
Tabela 15: Fatores de enriquecimento de metais em sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) calculados com base nos valores do folhelho médio.	119

Tabela 16: Fatores de enriquecimento de metais em sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) calculados com base nos valores do sedimento do manguezal da R. B. E. Praia do Sul.....	120
Tabela 17: Índices de geoacumulação para metais nos sedimentos do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	121
Tabela 18: Concentrações médias e desvios padrão para Cd, Cu, Mn, Ni e em <i>Spartina alterniflora</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	126
Tabela 19: Concentrações médias de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>Spartina alterniflora</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) por diversos autores.....	127
Tabela 20: Contribuição anual da biomassa de <i>Spartina alterniflora</i> para a ciclagem de metais do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	128
Tabela 21: Características biométricas e teores de umidade médios e desvio padrão em <i>Mytella guyanensis</i> manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	128
Tabela 22: Concentrações médias e desvio padrão de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb) em amostras de <i>Mytella guyanensis</i> manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	131
Tabela 23: Concentrações médias de Cd e Ni em tecidos de <i>Mytella guyanensis</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC), determinadas em diferentes épocas.....	132
Tabela 24: Características biométricas e teores de umidade médios e desvio padrão em <i>Chasmagnatus granulata</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	133
Tabela 25: Concentrações médias e desvio padrão de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em amostras de <i>Chasmagnatus granulata</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC):	136
Tabela 26: Concentrações médias de Cd e Ni em tecidos de <i>Chasmagnatus granulata</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC), determinadas em diferentes épocas.	138
Tabela 27: Contribuição de <i>C. granulata</i> para a ciclagem de metais no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	138
Tabela 28: Distribuição dos metais entre as áreas estudadas do manguezal do Itacorubi para cada compartimento.....	157
Tabela 29: Concentrações médias de elementos metálicos na crosta terrestre, em sedimentos e no folhelho.	181
Tabela 30: Concentrações médias de metais na biota.	181

Tabela 31: Concentrações médias dos metais estudados em tecidos de plantas (peso seco) (Bowen, 1966).....	182
Tabela 32: Concentrações metálicas em organismos (Bowen, 1966)	182
Tabela 33: Quantidade de metais presentes na dieta humana e sua toxicidade.	183
Tabela 34: Características gerais dos metais estudados (Bowen, 1966).....	184
Tabela 35: Regressão Linear para os parâmetros físico químicos e metais dissolvidos determinados na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	185
Tabela 36: Regressão linear para os parâmetros físico-químicos, fração de argila, SVA e concentração fracamente ligada de metais determinados no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	186
Tabela 37: Regressão linear para os parâmetros físico-químicos, fração de argila, SVA e concentração total de metais determinados no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	187
Tabela 38: Regressão linear para os parâmetros físico-químicos, fração de argila, SVA e porcentagem biodisponível de metais determinados no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	188
Tabela 39: Regressão linear para matéria orgânica, carbonatos totais e metais totais determinados no testemunho coletado próximo ao aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	189
Tabela 40: Regressões lineares para as características biométricas e metais em <i>Mytella guyanensis</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	189
Tabela 41: Regressões lineares para as características biométricas e metais em <i>Chasmagnatus granulata</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	190
Tabela 42: Correlações entre o teor de Cd nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, <i>S. alterniflora</i> , <i>M. guyanensis</i> e <i>C. granula</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	190
Tabela 43: Correlações entre o teor de Cu nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, <i>S. alterniflora</i> , <i>M. guyanensis</i> e <i>C. granula</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	191
Tabela 44: Correlações entre o teor de Mn nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, <i>S. alterniflora</i> , <i>M. guyanensis</i> e <i>C. granula</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	191

Tabela 45: Correlações entre o teor de Ni nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, <i>S. alterniflora</i> , <i>M. guyanensis</i> e <i>C. granula</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	192
Tabela 46: Correlações entre o teor de Pb nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, <i>S. alterniflora</i> , <i>M. guyanensis</i> e <i>C. granula</i> do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	192
Tabela 47: Bioacumulação de elementos da água do mar por organismos.....	193
Tabela 48: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>S. alterniflora</i> em relação á concentração na fase dissolvida da água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	193
Tabela 49: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>S. alterniflora</i> em relação á concentração no sedimento (fase mobilizável) do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	194
Tabela 50: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>M. guyanensis</i> em relação á concentração na fase dissolvida da água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	194
Tabela 51: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>M. guyanensis</i> em relação á concentração no sedimento (fase mobilizável) do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	195
Tabela 52: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>C. granulata</i> em relação á concentração na fase dissolvida da água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).....	195
Tabela 53: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em <i>C. granulata</i> em relação á concentração no sedimento (fase mobilizável) do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).	196

1-INTRODUÇÃO

Os ecossistemas de manguezal são paisagens dominantes ao longo da costa das regiões tropicais e sua importância ecológica para as áreas costeiras é bastante documentada, principalmente, no que diz respeito à sua função como provedores de matéria orgânica para as cadeias alimentares marinhas. O manguezal é considerado o mais importante habitat ao longo das costas tropicais (Boto & Bunt, 1981; Lacerda *et al.*, 1998).

Não existe, entretanto, um modelo de manejo aceitável para esses ecossistemas, que deveria levar em consideração seus múltiplos e conflitantes usos. O aumento do conhecimento científico sobre os manguezais não necessariamente aponta ou melhora as práticas de manejo adotadas atualmente.

Os manguezais desempenham um importante papel na economia das regiões costeiras tropicais, provendo a população dessas regiões com muitos bens e serviços. Tais bens se constituem em madeira, lenha, carvão, produtos químicos e medicinais e alimento e os serviços incluem proteção e estabilização da linha de costa, berçário para várias espécies de moluscos, crustáceos e peixes economicamente importantes, fertilização das áreas costeiras, ambiente para aquicultura e vias de transporte. Entretanto, esses bens e serviços são pouco conhecidos ou reconhecidos, o que é necessário para o gerenciamento racional das regiões costeiras (Lacerda, 1998).

Os manguezais ocorrem em 75% das costas tropicais e subtropicais, entre as latitudes 30 ° N e 30 ° S. Estimativas recentes sobre a distribuição mundial de manguezais apontam para pelo menos 30 milhões de ha, sendo que, aproximadamente, metade desse valor ocorre na Ásia, 28,6% nas Américas e 22,9% na África (Lacerda, 1998).

Apesar de serem consideradas Áreas de Preservação Permanente (APP) e Patrimônio da Humanidade pela UNESCO, não se tem impedido que grandes áreas de manguezal tenham sido devastadas, tanto nos países desenvolvidos como nos em desenvolvimento (Panitz, 1993).

No Brasil, os manguezais se distribuem ao longo de quase a toda costa. O limite norte da sua ocorrência está localizado no Amapá, latitude 4° 30' N e o limite sul em Santa

Catarina, latitude 28° 53' S, sendo o Rio Grande do Sul o único estado do litoral brasileiro sem manguezais (Panitz, 1997). A mais recente estimativa para a área de cobertura dos manguezais no Brasil é de 1,38 milhões de ha dada por Kjerfve & Lacerda (1993). A região sul do Brasil apresenta costa bastante recortada, sendo que os manguezais ficam restritos à praias e baías protegidas, com amplitude de maré de cerca de 1 m e árvores que atingem menos de 10 m de altura (Panitz, 1993). No estado de Santa Catarina esses ecossistemas ocupam 175 km da costa, correspondendo a 21,73% da extensão total do litoral do estado (Sierra de Ledo & Soriano-Sierra, 1985).

Na ilha de Santa Catarina, os manguezais ocorrem em 14,6% da costa, cobrindo 4% de toda sua superfície (Soriano-Sierra et al., 1998) apesar da região encontrar-se próximo ao limite austral da ocorrência desses ecossistemas.

O recente desenvolvimento industrial nas áreas costeiras trouxe consigo ameaças para esses ecossistemas. Entre os muitos poluentes aos quais estão sujeitos, os metais traço têm recebido atenção especial devido à sua toxicidade duradoura e à intensidade com que se acumulam em zonas costeiras protegidas e estuários, onde os manguezais são bem desenvolvidos (Harbison, 1986; Lacerda et al., 1986; Lacerda & Rezende, 1990).

Em muitas áreas costeiras, manguezais são consideráveis receptores de poluentes através da deposição atmosférica, do transporte fluvial e das marés. Os metais traço atingem o manguezal incorporados na matéria em suspensão através dessas fontes.

Metais são contaminantes comuns em manguezais e seus sedimentos podem agir como um sumidouro para esses elementos, devido às suas características físico-químicas particulares (Harbison, 1986), o que caracteriza o ecossistema como barreira biogeoquímica.

Esses elementos ocorrem na natureza normalmente em pequenas concentrações, da ordem de ppb ou ppm. Alguns deles, como magnésio, ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto, molibdênio e boro são essenciais aos seres vivos, ainda que em concentrações muito pequenas, e atuam em diversos processos fisiológicos, porém, em altas concentrações são geralmente tóxicos. Outros metais, como mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e níquel não têm função biológica conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos (Esteves, 1988).

Manguezais têm um importante papel na ciclagem de metais nas zonas costeiras e podem agir como sumidouros, a longo prazo, pela sua imobilização nos sedimentos, conseqüentemente diminuindo o risco ambiental, ou como um depósito de metais remobilizáveis, podendo ser assimilados pela biota e, eventualmente, exportados como detritos, aumentando a possibilidade de sua entrada na cadeia alimentar marinha (Lacerda *et al.*, 1988), onde podem sofrer processos de bioacumulação sendo inseridos na alimentação humana.

Os manguezais atuam como eficientes barreiras físicas à matéria em suspensão, primeiramente, devido à vegetação, pois os pneumatóforos aprisionam efetivamente os detritos flutuantes, até o ponto em que esses decantam e são estabilizados pela rede de raízes subterrâneas. O ambiente protegido, freqüentemente inundado pelas marés, também estimula a deposição de sedimentos finos e detritos, e os altos valores de pH encorajam a precipitação de metais na interface sedimento/água; a redução do sulfato e o alto conteúdo de matéria orgânica contribuem para a retenção de metais em formas não disponíveis (Harbison, 1986).

Vários estudos sugerem que a maior fração de metais é imobilizada nos sedimentos sob formas não biodisponíveis, levando a um decréscimo na concentração disponível para os organismos. Porém, metais são tóxicos biocumulativos, sendo que os organismos, principalmente os filtradores e detritívoros, podem apresentar concentrações muito mais altas que a água em sua vizinhança, constituindo uma via de entrada certa para os metais na cadeia alimentar (Reeve, 1994).

Apesar de serem bastante conhecidos os efeitos tóxicos dos metais pesados à saúde humana, a efetividade dos processos físico-químicos e biológicos que determinam seu comportamento no meio ambiente são pouco conhecidos. A concentração dos metais traço no solo, sedimento ou água não indicam a toxidez efetiva para os organismos, uma vez que estes podem estar fortemente ligados, não estando assim, biodisponíveis.

Os metais são uma classe única de contaminantes; são persistentes e sua toxicidade pode ser drasticamente alterada de acordo com sua forma química, níveis e a duração da exposição, a tendência à formação de complexos metal-proteína e características pessoais do indivíduo, como susceptibilidade e hábitos alimentares, representando perigo à saúde pública devido a sua presença em alimentos, água e ar (Lu, 1996).

Alguns dos efeitos tóxicos comuns à maioria dos metais são a carcinogenicidade, alteração das funções imunológicas e o ataque ao sistema nervoso.

Metais não são biodegradáveis e passam por um ciclo ecológico global, no qual, a água é o principal caminho (Tam & Wong, 1995). Banhados salgados, principalmente os localizados próximo à estuários, como os manguezais, são sempre poluídos por partículas e poluentes trazidos pelos rios ou por mar. Como em outras áreas costeiras alagadas, os sedimentos de manguezal são redutores e agem como um depósito ou fonte de metais (Silva *et al.*, 1990). O conhecimento dos níveis de contaminação nos sedimentos de manguezal é importante para o entendimento do grau e das fontes de poluição por metais pesados em sistemas aquáticos, além dos mecanismos de transporte, biodisponibilidade e destino a que estão sujeitos. Entretanto, informações sobre metais em ecossistema de manguezal são escassas; não existem dados de níveis naturais de metais nesses ambientes, o que dificulta a constatação de contaminação por tais elementos.

Manguezais são eficientes filtros biológicos, porém, alterações nas suas características físico-químicas, podem transformar esses ecossistemas em fonte de poluentes para a zona costeira e transportá-los para as cadeias alimentares locais (Lacerda, 1998). Deve-se considerar que a capacidade de acumulação e imobilização do ecossistema não é infinita, pois quando seu limite é atingido os poluentes são rapidamente mobilizados e transportados pelas águas intersticial e de maré (Lacerda, 1998).

2- JUSTIFICATIVA

Os ecossistemas costeiros são ambientes extremamente frágeis, sensíveis ou vulneráveis devido à tendência de sofrer mudanças sob efeito de *stress*. Sua fragilidade tem sido observada principalmente nas últimas décadas, o que gerou a necessidade de esforços mundiais no sentido de realizarem-se planos de Gerenciamento Costeiro, com a finalidade de se propor alternativas em busca de um desenvolvimento sustentável, para as populações da zona costeira, para benefício tanto das gerações presentes como futuras.

É sabido que as populações tradicionalmente pescadoras e aquelas que de alguma forma utilizam os ecossistemas que recebem efluentes domésticos ou industriais são as que, geralmente, estão mais expostas a riscos de toxicidade. Esses riscos tornam-se ainda maiores em ambientes que não possuem uma forte hidrodinâmica, o que não permite que suas águas sejam renovadas, proporcionando o acúmulo de substâncias tóxicas nos compartimentos bióticos e abióticos do ecossistema.

O manguezal do Itacorubi está localizado dentro do perímetro urbano da cidade de Florianópolis (27° 34' 14" – 27° 35' 31" S; 48° 30' 07" - 48° 31' 33" W) (Figura 01) e, portanto, vem sofrendo grande antropização devido à expansão urbana. Sua área original foi recortada por rodovias, ocupada pela construção de uma estação de piscicultura e um aterro sanitário, além da retificação, dragagem e canalização de seus rios em grande parte de sua extensão e abertura de diversos canais artificiais para saneamento e drenagem (Sierra de Ledo & Soriano-Sierra, 1988; Panitz, 1997).

Devido à sua localização, o manguezal do Itacorubi tem sido objeto de um manejo incorreto, por parte tanto da administração pública como da população em geral, o que vem resultando na eliminação de grande parte de sua área para obtenção de terra para a construção de casas e rodovias. De acordo com o Plano Diretor da Grande Florianópolis, o manguezal do Itacorubi é cercado por "zonas de urbanização prioritárias" e "zonas de urbanização autorizada" (Soriano-Sierra *et al*, 1998).

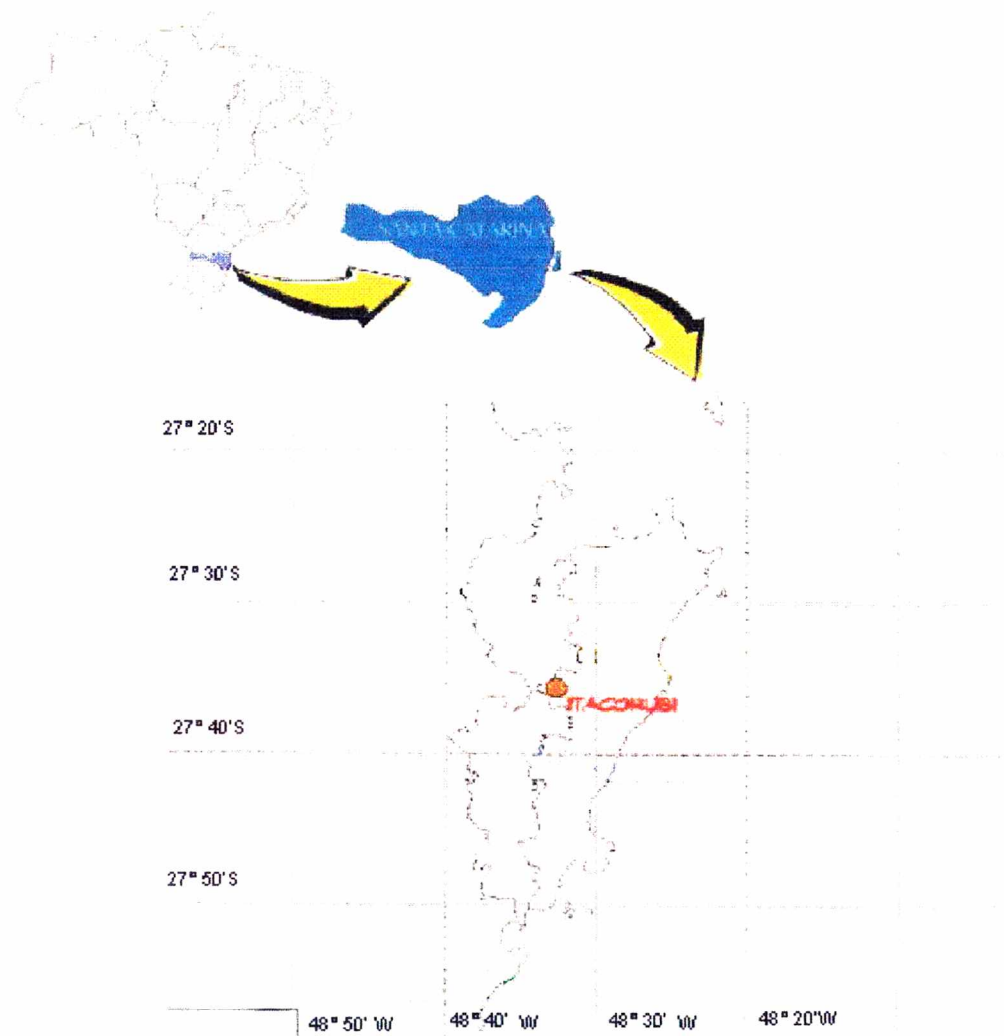


Figura 01: Localização geográfica do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Os rios Itacorubi e Sertão têm sido canalizados em vários pontos e diversos pequenos canais foram construídos na sua parte oeste, para a drenagem e expulsão da água da chuva e, eventualmente, de efluentes domésticos para as áreas costeiras. Na zona sudeste do manguezal, uma estação de Piscicultura ocupa uma área de 5 ha do ecossistema, que ainda é atingida pelas marés, e na zona oeste está localizado um aterro de lixo, que ocupa cerca de 12 ha do manguezal, o que corresponde a 4,2 % da área do manguezal (Panitz, 1993).

Como resposta aos tensores antrópicos, o manguezal do Itacorubi apresenta modificações da qualidade da água para desenvolvimento da biota, ocorrência e acúmulo

de poluentes químicos na água, substrato e recursos vivos, decréscimo progressivo na biomassa e biodiversidade e redução no espaço do próprio manguezal (Panitz, 1997).

O lixo do município de Florianópolis começou a ser depositado no manguezal do Itacorubi, a partir de 1956. Como não foi tomado nenhum cuidado no sentido de construir-se um aterro sanitário, parte do manguezal transformou-se num depósito de lixo à céu aberto, que recebia cerca de 90 toneladas de lixo por dia (Panitz, 1986). Em 1970, a CETESB recomendou que esse depósito fosse desativado, o que não ocorreu, e entre 1978 e 1989 procurou-se constituir um "aterro sanitário" ou "aterro de lixo", quando o depósito já recebia 250 toneladas de lixo por dia. Sua capacidade esgotou-se em 1980, quando foi tomada mais uma parte do manguezal, ocupando uma área de 94000 m² (Queiróz, 1993). O aterro de lixo do manguezal do Itacorubi só foi definitivamente fechado em 1989 (CECA/FNMA). Porém, ainda hoje funciona aí uma estação de transbordo do lixo urbano de Florianópolis, que fica depositado sobre o aterro de lixo, a céu aberto, até o transporte ao aterro sanitário definitivo, e uma estação de triagem do lixo seletivo.

Segundo Rousseaux *et al.* (1989) um dos maiores problemas encontrados quando do tratamento e disposição dos resíduos sólidos é a limitação da disseminação dos metais pesados no meio ambiente, procurando reduzir os teores desses nos compostos e chorume gerados no aterro. Essa disseminação inclui contaminação dos solos e recursos hídricos, e posterior contaminação das plantas, animais e homem.

Na área localizada junto ao aterro sanitário, observa-se o escoamento do chorume através da coloração e do odor da água, provocando alteração no substrato e morte de grande número de árvores. Agravando ainda mais tal quadro, o rio Sertão, que também atravessa o manguezal do Itacorubi, recebe os esgotos dos laboratórios da UFSC, além de esgotos sanitários de toda a bacia do Itacorubi, que drena os bairros Trindade, Pantanal, Córrego Grande, Itacorubi e Santa Monica.

Na área de estudo em questão, Queiroz *et al.* (1993) identificaram a presença de metais, incluindo alumínio, cádmio, ferro, níquel, cromo, mercúrio e chumbo em amostras de sedimento e água, sendo verificado que os valores para cádmio e níquel nas amostras de água foram menores que os estabelecidos como limite para a qualidade da água para a preservação da vida aquática (0,005 mg/l para cádmio e 0,1 mg/l para níquel), os valores para alumínio próximos a esse limite (1,5 mg/l) e para ferro superiores a

concentração máxima permissível em todos os pontos amostrados (0,3 mg/l). Todos os metais (Al, Cd, Fe, Ni) encontrados na água e nos sedimentos por Soriano-Sierra *et al.* (1993) foram também encontrados nos organismos aquáticos, em concentração muito superior nesses em relação à água e próxima à encontrada nos sedimentos.

Devido à sua persistência, os metais não são eliminados dos organismos vivos, sendo que mesmo pequenas doses, durante certo tempo de exposição, podem ser muito nocivas ao homem, causando danos irremediáveis.

A função do manguezal como barreira biogeoquímica ou filtro biológico tem sido bastante documentada (Harbison, 1986; Lacerda *et al.*, 1986; Lacerda & Rezende, 1990), porém essa característica depende da saúde do ecossistema. No início do processo de contaminação, a capacidade de imobilização de poluentes no ecossistema é grande; à medida que a contaminação prossegue, a capacidade de imobilização diminui, até que a capacidade máxima de acumulação é atingida, significando que o manguezal está saturado, e que poluentes não serão mais imobilizados. Nesse ponto, o excesso de poluentes é rapidamente mobilizado através das águas intersticiais e de maré. Assim, os manguezais podem ser encarados como bombas químicas de efeito retardado, pois, alterações nas condições do ecossistema podem mobilizar poluentes há muito tempo acumulados em seus sedimentos (Lacerda, 1998).

É possível, entretanto, que antes de atingir esse limite as concentrações de poluentes já estejam acima dos valores padrão para a manutenção da biota.

A imobilização de poluentes é fortemente ligada à saúde do ecossistema. Uma vez que as condições do manguezal são alteradas, ele pode se transformar de sumidouro em fonte de poluentes para os ecossistemas costeiros (Harbison, 1986).

A grande resiliência dos manguezais frente ao acúmulo de poluentes pode ser usada como uma alternativa economicamente interessante para o tratamento de alguns efluentes, porém, não sem considerar a capacidade limite do ecossistema (Lacerda, 1998).

Os manguezais são vitais para a manutenção da população de peixes e outros organismos. Seu potencial como fonte ou sumidouro de poluentes deve ser considerado quando são propostos como local de descarga de efluentes ou outros resíduos.

Este trabalho pretende contribuir para um melhor entendimento das interações entre os compartimentos bióticos e abióticos do manguezal do Itacorubi e como a interferência humana pode alterar esses processos, além de diagnosticar o grau de contaminação do ecossistema e potenciais riscos à biota e à manutenção de sua estrutura.

A contaminação de manguezais por metais merece especial consideração, pois os manguezais são acumuladores naturais desses elementos, que sob condições normais permanecem imobilizados nos sedimentos, não interferindo no desenvolvimento da biota. Alterações nas características especiais dos manguezais podem fazer com que poluentes a muito tempo depositados sejam imobilizados, vindo a atingir não apenas os componentes do ecossistema, como também os ecossistemas adjacentes e seus recursos vivos, podendo atingir o topo da cadeia alimentar – o homem.

A necessidade de medidas preventivas e mitigadoras contra os impactos ambientais sofridos pelo manguezal do Itacorubi é urgente e esse trabalho visa fornecer subsídios para a tomada de decisões quanto a essas medidas e exemplificar como a falta de planejamento ambiental pode comprometer ecossistemas tão importantes quanto os manguezais.

3- OBJETIVOS

3.1- Objetivos Gerais

- 1- Avaliar o papel do manguezal como barreira biogeoquímica frente ao aporte antropogênico de metais no ecossistema.
- 2- Propor formas de manejo para amenizar o impacto causado pelos estressores artificiais impostos ao ecossistema

3.2- Objetivos Específicos

- 1- Determinar a concentração de metais (Cd, Cu, Mn, Ni e Pb) em diferentes compartimentos do ecossistema (sedimento, água intersticial e componentes da biota) a fim de contribuir para um melhor entendimento das interações entre esses compartimentos e de avaliar a qualidade do ecossistema.
- 2- Determinar o grau de comprometimento do manguezal em função da contaminação por metais traço.
- 3- Identificar a bioacumulação de metais em componentes da biota do ecossistema (*Spartina alterniflora* (Loiseleur, 1807), gramínea; *Chasmagnatus granulata* (Dana, 1851) crustáceo e *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1891), molusco) e a possibilidade de utilização desses organismos como bioindicadores.

4- Revisão Bibliográfica

4.1- Manguezais

Manguezais são ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característicos de regiões tropicais e subtropicais, sujeitos ao regime das marés, constituídos por espécies vegetais lenhosas típicas, além de micro e macroalgas, adaptadas à flutuação de salinidade e caracterizadas por colonizarem sedimentos predominantemente lodosos, com baixos teores de oxigênio. Ocorrem em regiões costeiras abrigadas e apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo importantes transformadores de nutrientes em matéria orgânica e geradores de bens e serviços (Schaeffer-Novelli, 1991).

Tais ecossistemas podem se desenvolver em vários tipos de substrato, como lodos finos e inorgânicos, lodos com alto teor de matéria orgânica, areia e até mesmo recifes. Seu melhor desenvolvimento, porém, se dá em ambientes de baixa energia, grande amplitude de maré, com substratos lodosos rico em matéria orgânica, caracterizados pelo baixo teor de oxigênio e pela presença de H_2S , e em areias muito finas, que apresentem uma certa estabilidade apesar dos contínuos processos de erosão, deposição e consolidação dos sedimentos (Odum *et al.*, 1982). O desenvolvimento estrutural do ecossistema se dá em função da sua evapotranspiração e da disponibilidade de nutrientes.

O ciclo biogeoquímico envolve um grande número de processos físicos, químicos e biológicos, relacionados entre si. As condições particulares das áreas alagáveis são responsáveis por uma grande influência na movimentação espacial de materiais dentro do ecossistema, como nas trocas entre sedimento/água e na assimilação de elementos pelos organismos; tanto quanto nas trocas com ecossistemas vizinhos, como na exportação de matéria orgânica. Esses processos podem ser divididos em duas partes distintas: uma envolvendo a ciclagem de materiais dentro do ecossistema, onde ocorrem, principalmente, processos de transformação nos elementos químicos; e outra envolvendo processos de troca de elementos químicos com os ecossistemas vizinhos.

7

As propriedades químicas dos manguezais conferem a eles uma extraordinária capacidade de acumular as substâncias descartadas próximo à costa. Ambientes alagados abrigados, sob influência de maré, permitem a deposição de partículas de silte, argila e detritos, as quais constituem superfícies ideais ao transporte de metais (Harbison, 1986).

Variações extremas no pH e no Eh podem afetar a concentração de metais dissolvidos interferindo em sua disponibilidade para os organismos marinhos.

O manguezal sofre stress natural devido à topografia e hidrografia do terreno onde o ecossistema está instalado, ao clima, onde a presença de luz é um fator limitante, e à atividade dos organismos sobre o bosque. As principais formas antropogênicas de stress são a alteração da rede de drenagem, a retificação e dragagem dos canais naturais, o despejo de resíduos industriais e domésticos, aterros e poluição.

Esses ecossistemas são encontrados na costa atlântica desde a Flórida ($29^{\circ} 59' N$) até Laguna, Santa Catarina ($28^{\circ} 30' S$). No Brasil, os manguezais se distribuem ao longo de quase a toda costa. O limite norte da sua ocorrência está localizado no Amapá, latitude $4^{\circ} 30' N$, e o limite sul em Santa Catarina, latitude $28^{\circ} 53' S$, sendo o Rio Grande do Sul o único estado do litoral brasileiro sem manguezais. A mais recente estimativa para a área de cobertura dos manguezais no Brasil é de 1,38 milhões de ha dada por Lacerda *et al* (1994), e no estado de Santa Catarina esses ecossistemas ocupam 175 km da costa, correspondendo a 21,73% da extensão total do litoral do estado (Sierra de Ledo & Soriano-Sierra, 1985).

2

O conhecimento dos processos internos, como a fixação de energia e biomassa, decomposição e ciclagem mineral e dos processos externos, como aporte de água, substrato e nutrientes são necessários para a exploração sustentável dos recursos do ecossistema.

8

A preservação dos manguezais tem como objetivo principal a manutenção de seus recursos vivos, utilizados na alimentação humana. Muitos organismos, como peixes e camarões, são sustentados pela produção primária do mangue em alguma fase de desenvolvimento (Panitz, 1997); seus canais internos, baías e águas rasas são verdadeiros berçários para essas espécies, prestando-se também à sua reprodução.

4.1.1- Produtividade

A produção primária do ecossistema é determinada pela composição de espécies no bosque e pela competição entre elas, idade dos indivíduos, presença de parasitas e grau de herbivoria. Outros fatores que influenciam a produção primária são o substrato, a disponibilidade de nutrientes, a salinidade, a concentração de oxigênio, as marés e o stress natural ao qual o sistema é submetido, além da poluição e de outras ações antropogênicas.

O ecossistema apresenta alta produção de serrapilheira, que é a base de várias cadeias alimentares e responsável pelo fluxo energético, sendo reciclada no próprio ambiente e servindo como reservatório de nutrientes. A produção de serrapilheira nos manguezais pode atingir de 7 – 15 ton/ha/ano, dos quais 10% são transformados em tecido animal (Panitz, 1997).

A decomposição dessa serrapilheira é controlada pela presença de oxigênio, pelas características do substrato, atividade animal e maré. O destino final da matéria orgânica autógena é a mineralização e acúmulo no ecossistema e ou a exportação através das marés para outras regiões costeiras.

Há alta diversidade de nichos alimentares, constituindo um importante papel à diversidade de espécies. Os fluxos que ocorrem em função das marés, rios e correntes, contribuem para o transporte de materiais pelo ecossistema.

A velocidade de produção de matéria orgânica dos manguezais está entre as mais altas para ecossistemas aquáticos. Uma parte insignificante dessa pode ser transferida para cadeias tróficas terrestres através de insetos herbívoros, mas uma importante fração é consumida na alimentação de animais do manguezal, utilizando aproximadamente 20% do total de *litter* produzido (Lacerda *et al.*, 1986).

Devido à sua alta produção de matéria orgânica, os manguezais contribuem significativamente para a fertilidade das águas costeiras. A utilização dessa matéria orgânica e de detritos de material foliar nas águas costeiras como alimento para um grande número de organismos consumidores faz com que os manguezais se constituam em criadouros naturais para o desenvolvimento de numerosos recursos vivos de interesse econômico (Sierra de Ledo & Soriano Sierra, 1988).

4.1.2- Vegetação

A vegetação de manguezal é restrita a espécies adaptadas às condições impostas pelo clima, flutuação das marés, salinidade e tipo de substrato (Panitz, 1992, 1997).

A principal adaptação da vegetação de manguezal em função do substrato desfavorável é o sistema de raízes. Para compensar a carência de oxigênio no solo, as espécies apresentam raízes aéreas bastante desenvolvidas, permitindo que o oxigênio atinja o sistema subterrâneo, situado em meio anaeróbio (Odum *et al.*, 1982). Além disso, as espécies típicas de mangue apresentam lenticelas, que permitem a difusão do oxigênio para as raízes subterrâneas e são altamente hidrófobas, ou seja, não deixam a água entrar no sistema aerenquimático da planta durante a maré alta.

Avicennia schaueriana (Stapf & Leechman) e *Laguncularia racemosa* ((L.) Gaertn f.) possuem pneumatóforos, que são pequenas raízes aéreas que se estendem, verticalmente, para cima do substrato, permitindo a passagem de ar para todo o sistema radicular da planta e *Rhizophora mangle* (L.) pode desenvolver raízes com até 1 metro de altura acima do substrato. As raízes aéreas e subterrâneas proporcionam ainda a estabilidade da árvore no substrato. A gramínea *Spartina alterniflora* (Loisel.) apresenta raiz superficial tipo cabeleira, com aeração interna e sistema de raiz tipo âncora (Panitz, 1992).

Quanto à salinidade, as espécies apresentam, basicamente, dois métodos de regulação iônica interna: espécies que excluem sal e espécies que excretam sal. Algumas espécies apresentam ainda suculência e podem eliminar sal através da perda de órgãos.

O principal efeito da inundação pelas marés é em relação aos processos metabólicos das plantas do manguezal, sendo que podem ocorrer diminuição da absorção de água, redução na transpiração e, conseqüentemente, na fotossíntese, além de alterações enzimáticas. Por outro lado, as marés são muito importantes no sentido de trazerem sedimentos, que vão se acumulando, permitindo a instalação de comunidades pioneiras e servindo como fonte de nutrientes para o meio, além de servirem como transporte na exportação da matéria orgânica produzida no sistema.

A taxa de fluxo, a sazonalidade e a duração da inundação são importantes em determinar a estrutura da comunidade, a produtividade e a ciclagem de nutrientes, assim como a composição das comunidades intertidais (Panitz, 1986).

4.1.3- Substrato

O substrato do manguezal se apresenta em contínua alteração, através de processos de erosão, deposição e consolidação dos sedimentos trazidos pelas marés, pelo aporte fluvial e pelo vento. Essa sedimentação é responsável pelo acúmulo do substrato a um nível tal que permite a colonização do mangue, o que causa, porém, um decréscimo nas concentrações de oxigênio disponíveis para as raízes (Panitz, 1986).

Em função da salinidade, os solos apresentam altas concentrações de Na^+ e Cl^- , resultando na disponibilidade não balanceada de íons, que pode causar a deficiência de íons na planta. O nitrogênio é normalmente o nutriente limitante, sendo amônia a principal forma, devido às condições anaeróbias. Fósforo também pode ser considerado como limitante, apesar do relativo aporte através das marés.

Os manguezais apresentam solos caracterizados por partículas finas, principalmente silte/argila, alto conteúdo de matéria orgânica e são inundados diariamente pelas marés. Sob essas condições, a decomposição microbiana da matéria orgânica torna os solos reduzidos, devido ao consumo de oxigênio durante esse processo, propiciando a produção de H_2S . Essas características são as principais responsáveis pela distribuição de metais traço nos ecossistemas, conferindo aos manguezais um aumento na capacidade de acumular esses metais (Harbison, 1986). É caracterizado ainda por pH ácido, baixa densidade e alta porosidade, sendo que até 80% do volume pode ser ocupado por poros (De Laune *et al.*, 1994).

Tal substrato é, ao mesmo tempo, o local onde ocorrem as reações químicas e o principal provedor de material para essas reações.

Dentre os diferentes fatores capazes de alterar os processos biogeoquímicos em sedimentos de manguezais encontram-se: a amplitude e frequência de inundação pelas marés, a composição geoquímica dos sedimentos, a carga e origem do material

particulado em suspensão e o tipo de vegetação e sua atividade radicular sobre o sedimento.

A disponibilidade de nutrientes muitas vezes é baixa, devido à complexação com a matéria orgânica em formas não biodisponíveis, e a capacidade de troca catiônica é alta e dominada principalmente pelo íon H^+ .

Solos orgânicos são compostos, primariamente, por restos vegetais em diferentes estágios de decomposição. Nos ecossistemas de manguezal brasileiros são encontrados principalmente detritos de *Spartina alterniflora* nos solos. A densidade e a condutividade hidráulica podem variar em função do estágio de decomposição do material orgânico.

Quando há inundação no solo, resultam condições anaeróbias, pois a difusão de oxigênio é bem menor em solução aquosa do que através dos poros livres (Adam, 1990).

A exaustão do oxigênio no solo, após a inundação, pode levar de algumas horas a poucos dias, sendo essa velocidade influenciada pela temperatura ambiente, a disponibilidade de substratos orgânicos para a respiração microbiana e algumas vezes pela demanda química de oxigênio por agentes redutores, como Fe^{2+} .

Muitas transformações químicas e biológicas ocorrem de acordo com uma seqüência previsível com base numa estreita faixa de variação do potencial redox. Uma das primeiras reações que ocorrem é a transformação do nitrato em nitrogênio ou amônia, seguida pela redução do Mn^{4+} à Mn^{2+} (Salonons & Forstner, 1984).

Após a exaustão do oxigênio dissolvido, a respiração do sedimento é feito através do consumo do oxigênio do sulfato. A degradação microbiana do alto conteúdo de matéria orgânica presente nos sedimentos de manguezal geralmente remove todo oxigênio do sedimento abaixo da camada superficial, criando condições ideais para as bactérias redutoras de sulfato. O H_2S assim gerado é difundido através do solo, atingindo a água que recobre o sedimento e então íons metálicos livres ou associados a complexos húmicos são precipitados na forma de sulfetos metálicos (Harbison, 1986; Lacerda & Rezende, 1987). Os principais processos em sedimentos de mangue estão resumidos na figura 2.

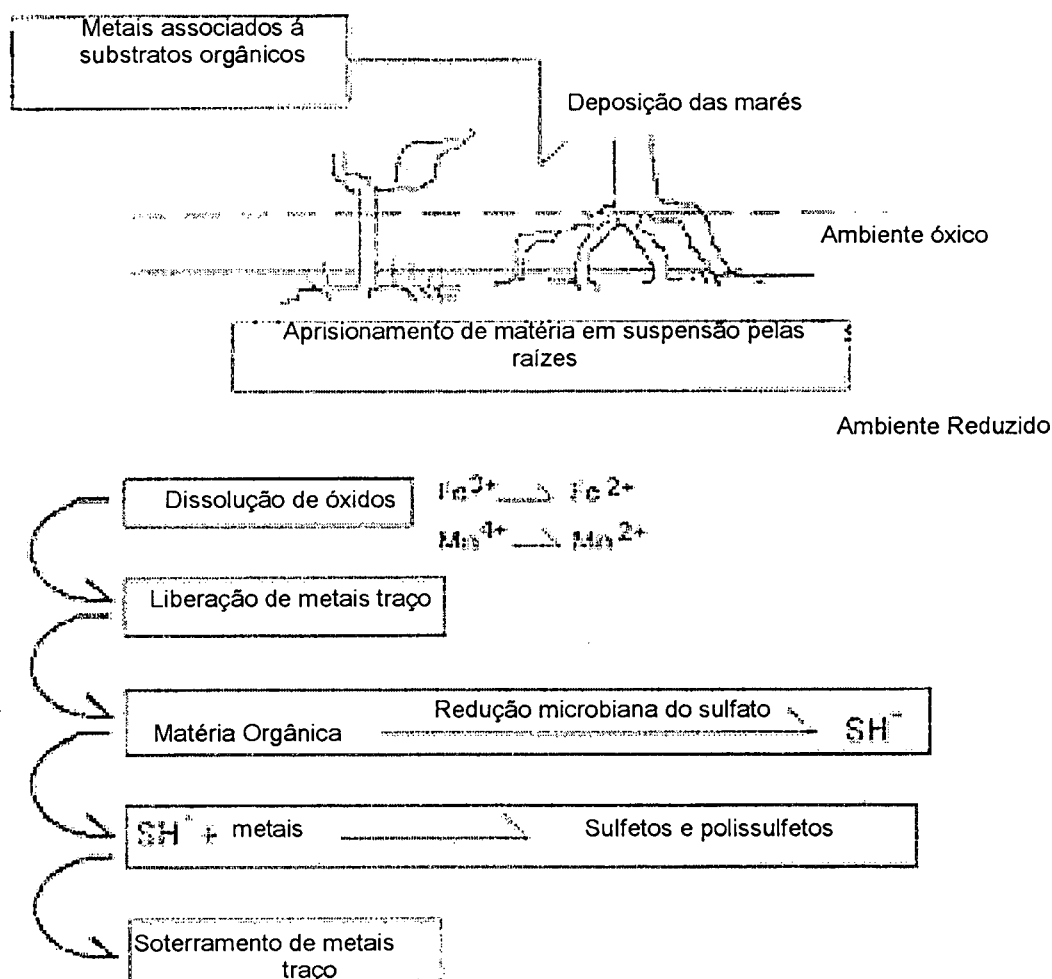


Figura 2: Principais processos metabólicos em sedimentos anóxicos de manguezal (Lacerda, 1998)

O sulfeto dissolvido é tóxico para as raízes das plantas superiores, além de causar uma redução na disponibilidade de enxofre para as plantas devido à sua precipitação como sulfeto metálico, imobilizando zinco e cobre, essenciais às plantas. Nos solos de áreas alagáveis com altas concentrações de ferro, os sulfetos tendem a se ligar ao ferro formando sulfeto de ferro (FeS), que é praticamente insolúvel, reduzindo então a toxicidade do sulfeto de hidrogênio livre.

Tanto a precipitação de fosfatos metálicos como a adsorção de fosfatos em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio ocorrem com a formação de íons complexos e sais. A sorção de fósforo em partículas de argila envolve a ligação do fosfato carregado negativamente com as cargas positivas da argila, ou a substituição do silicato pelo fosfato na superfície da partícula de argila (Salomons & Forstner, 1984). Esse complexo fosfato-argiloso é particularmente importante em manguezais e banhados salgados devido à considerável porção de fósforo que é trazido pelo rio e pelas marés.

O fósforo também é um mineral importante na ciclagem de substâncias no ecossistema, ocorrendo como complexos solúveis e insolúveis, orgânicos e inorgânicos. Apenas as formas inorgânicas e solúveis são biodisponíveis, e sua forma não sofre influência direta das variações no potencial redox, mas indiretamente, como função das alterações ocorridas com os elementos aos quais se encontra ligado.

4.1.4- Água Intersticial

Estudos sobre o comportamento de metais em águas intersticiais têm demonstrado a importância tanto da complexação com a matéria orgânica como a precipitação de minerais sulfetados na ciclagem desses elementos. Podem ser observadas altas concentrações na forma dissolvida em águas intersticiais de camadas mais profundas e anóxicas dos sedimentos (Lacerda *et al.*, 1988).

As águas intersticiais apresentam concentrações mais altas de fosfato, sulfeto, amônia, bicarbonato e silicatos e mais baixas para nitrato e cloreto, do que as águas dos canais de maré (Ovalle *et al.*, 1990) e refletem a intensa redução do sulfato, como comprovado pelos valores negativos de Eh. Sua composição pode ainda variar em função das características da vegetação, principalmente, na salinidade e pH.

Após a sedimentação, os constituintes da coluna d' água têm sua forma química modificada, envolvendo um novo equilíbrio entre os sólidos e suas espécies dissolvidas (Figura 03). Como resultado, diferentes compostos metálicos são formados e as águas intersticiais podem adquirir concentrações altas de metais traço.

Matéria orgânica solúvel se acumula nas águas intersticiais como resultado da mineralização incompleta da matéria orgânica sedimentar, metabolizada por bactérias. Durante as transformações diagenéticas da matéria orgânica, íons metálicos complexados por ela podem ser liberados para as águas intersticiais e ligados a compostos orgânicos aí presentes ou exportados para águas superficiais (Lacerda & Rezende, 1987). A sucessão de constituintes das águas intersticiais para sedimentos marinhos parece ser a seguinte: oxigênio é consumido no depósito superficial durante a decomposição da matéria orgânica. Este processo, que envolve a decomposição do carbonato, irá liberar amônia, que subsequente será oxidada à nitrato, nitrato é difundido para a parte inferior do testemunho (core), para ser denitrificado. Quando nitrato atinge o ponto máximo, o carbono orgânico começa a ser oxidado pela redução simultânea do MnO_2 , difundindo íons Mn^{2+} para a camada superior oxidada do sedimento, onde irá precipitar.

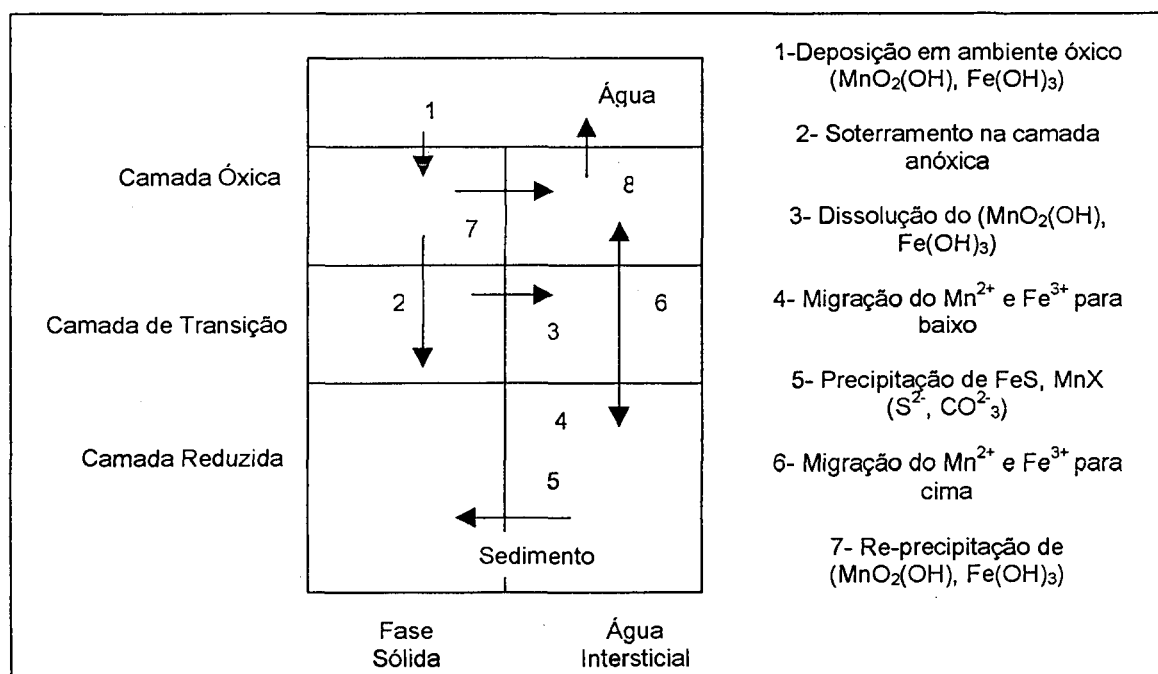


Figura 03: Representação esquemática da mobilização pós-deposição de metais traço em sedimentos costeiros (Lacerda, 1998).

4.1.5- Águas Superficiais e Matéria em Suspensão

As marés são responsáveis pela fixação das espécies, pela distribuição dos propágulos e pelo transporte de nutrientes, matéria orgânica e detritos, além de determinarem a salinidade. São importantes fontes de sedimento, permitindo a instalação das comunidades e servindo também como fonte de nutrientes para o meio. A variação das marés fornece uma fonte subsidiária de energia para as comunidades, favorecendo as plantas em relação à alta salinidade (Panitz, 1986).

O aporte de água fluvial influencia a entrada de nutrientes no sistema e a exportação de matéria orgânica. As águas superficiais são caracterizadas por ampla faixa de salinidade, baixa concentração de macronutrientes e de oxigênio, apresentando coloração escura e turbidez.

Os fluxos máximos de água ocorrem durante períodos curtos, na inflexão das marés, caracterizando pulsos de fluxo entrando e saindo do ecossistema. Esses pulsos são eficientes na erosão e transporte de materiais entre o manguezal e os sistemas costeiros e terrestres adjacentes (Lacerda, 1998).

No pico da maré baixa pH, Eh e oxigênio dissolvido atingem valores mínimos, e valores máximos no pico da maré alta, e permanecem constantes durante todo o período de inundação (Lacerda *et al.* 1988). Consequentemente, condições oxidantes na maré alta e menos oxidantes, ou mesmo redutoras, durante a maré baixa são observadas.

As variações extremas sofridas por esses parâmetros em função das marés pode afetar grandemente o comportamento de metais traço no ecossistema.

A matéria em suspensão inclui material alóctone, derivado dos ambientes terrestres e marinhos adjacentes, e pode também incluir material autóctone, produzido no manguezal. Durante a maré baixa, a matéria em suspensão é principalmente de origem local, enquanto nos períodos inundados é quase totalmente de origem marinha (Lacerda & Rezende, 1987). O material de origem marinha apresenta concentrações mais altas de metais em relação ao originado no manguezal, resultando na entrada de metais no manguezal.

A matéria em suspensão atinge sua concentração máxima durante a inversão do fluxo, no início da maré alta e início da maré baixa, e no pico das marés alta e baixa mantém-se constante (Lacerda *et al.*, 1988), devido à complexação e precipitação provocadas pelas alterações nas características físico-químicas da água (Figura 04).

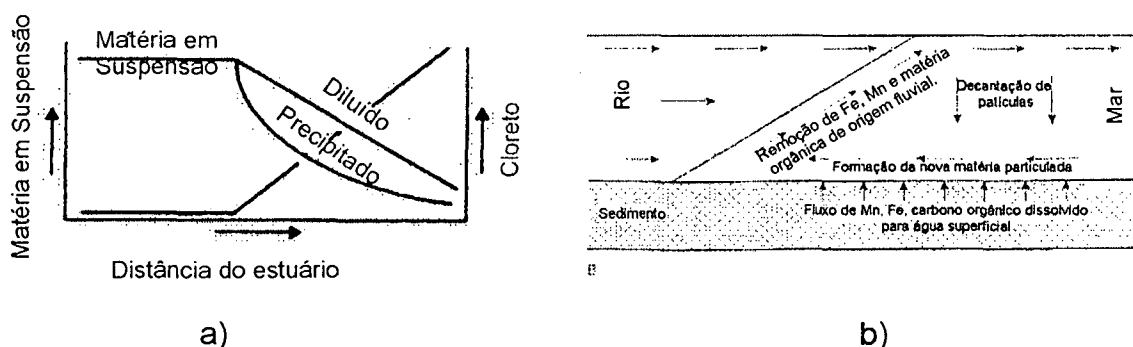


Figura 04: a) Comportamento não conservativo da matéria em suspensão em estuários .
b) Padrão de circulação estuarino e processos de adsorção (Salomons & Forstner, 1984).

Após encontrar a floresta, a matéria de origem marinha é aprisionada nos sedimentos, devido à redução no fluxo da maré até o ponto em que esse material decanta. Esse material recém depositado, rico em metais, é então ligado e estabilizado pela rede de raízes presente no substrato, abundante em matéria orgânica, proporcionando o acúmulo de altas concentrações de metais nos sedimentos.

Lacerda *et al.* (1988) identificaram três padrões diferentes na variação das concentrações metálicas durante o ciclo de maré. As concentrações de Fe apresentam variação pequena e irregular através do ciclo. O padrão representado pelo Mn apresenta um significativo pico de concentração durante a cheia da maré, coincidentemente com a maior variação no pH e Eh; as menores concentrações de Mn foram medidas durante o pico da maré baixa. O terceiro padrão é representado pela variação na concentração de todos os outros metais, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr e Zn, que apresentaram valores máximos de concentração durante o pico da maré alta. Um segundo pico da concentração desses metais ocorre durante a maré vazante, coincidindo com o pico de concentração do Mn. Durante os períodos de maré baixa, a matéria em suspensão apresentou concentrações relativamente baixas e constantes de todos os metais estudados.

A caracterização da matéria em suspensão é essencial para o entendimento do balanço de massa entre a importação e exportação de metais no ecossistema, que é dependente principalmente da relação entre a quantidade de matéria em suspensão e seu conteúdo metálico (Lacerda *et al.*, 1988).

4.1.6- Transporte e Balanço de Massa

Manguezais estão continuamente trocando águas de maré com outras águas costeiras adjacentes. Além do efeito de diluição da água salgada com a água doce, podem ocorrer reações químicas incluindo dissolução de materiais particulados, floculação, precipitação, adsorção e absorção de partículas de argila, silte e matéria orgânica. A fotossíntese também contribui para a precipitação de carbonatos e hidróxidos metálicos, provenientes da água da maré. A rápida remoção do CO_2 das águas rasas durante o dia pode provocar o decréscimo no pH, facilitando a precipitação de carbonatos. Óxidos de ferro e manganês, também encontrados sob condições oxidantes, simultaneamente removerão outros metais da água por adsorção e co-precipitação (Harbison, 1986).

Balanço de massa de um ecossistema é a descrição quantitativa da importação, exportação e ciclagem interna de elementos químicos, sendo importante para caracterizar as áreas alagáveis como fontes, sumidouros e transformadores de elementos químicos.

A importação e a exportação ocorrem através do transporte pelas águas superficiais e subterrâneas. Importação também pode se dar através da precipitação e das trocas que ocorrem em função das marés. Outro processo que pode ser considerado como forma de exportação é o soterramento de substâncias químicas no sedimento ao longo do tempo. Amônia, metano e sulfeto podem ser exportados através de sua perda para a atmosfera.

Alterações antropogênicas podem causar considerável efeito na ciclagem de elementos químicos.

Um ecossistema é considerado depósito ou sumidouro de substâncias se a retenção líquida de um elemento ou uma forma específica desse, o aporte, é maior do que a exportação. Se a exportação é maior que a importação, o ecossistema é considerado uma fonte de determinado elemento. Se ocorrem transformações na forma dos elementos, mas não nas suas concentrações totais, a área é considerada transformadora.

O interesse nessa questão está na hipótese de que banhados salgados e manguezais são importantes como fonte de carbono particulado para os ecossistemas adjacentes, e como depósito de nitrogênio e fósforo.

Em geral, banhados salgados parecem agir como transformadores de nitrogênio, importando formas inorgânicas oxidadas reduzidas e exportando formas reduzidas e particuladas e sumidouros de fósforo total, com pequena exportação devido à remobilização nos sedimentos.

O balanço entre a entrada e a saída de metais em áreas estuarinas, assim como em manguezais é principalmente dependente da carga de material em suspensão e seu conteúdo metálico (Lacerda & Rezende, 1984; Lacerda *et al.*, 1988; Solomons & Forstner, 1984).

4.2-Metals no Ciclo Biogeoquímico

Nos ambientes aquáticos são identificados quatro compartimentos abióticos distintos: matéria em suspensão, sedimento, água superficial e água intersticial. Cada um desses compartimentos interage fortemente com outro; os metais em solução podem ser adsorvidos ou co-precipitados com a matéria em suspensão, sendo sujeitos à sedimentação. Após a deposição podem ocorrer processos em que a água intersticial é enriquecida com altas concentrações de metais, que podem ser transferidos para águas superficiais através de difusão.

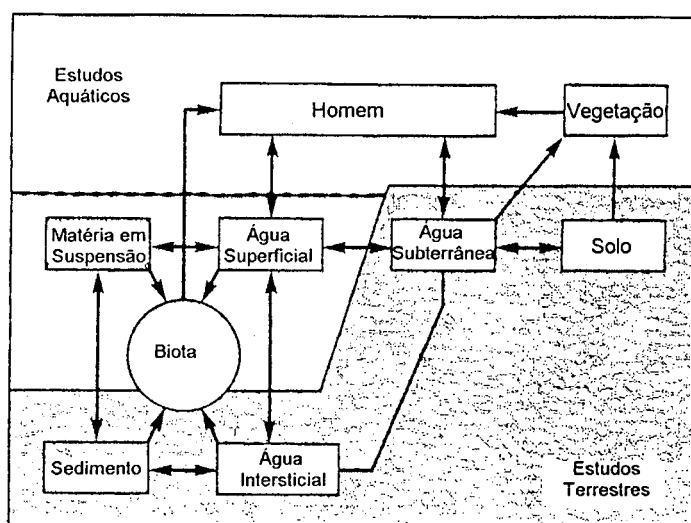


Figura 05: Representação esquemática dos reservatórios de metais e suas interações nos sistemas aquáticos e terrestres (Salomons & Forstner, 1984).

A determinação da fração biodisponível em cada um desses compartimentos é atualmente uma das principais áreas de interesse do estudo de metais em ecossistemas. Tanto a biodisponibilidade quanto as interações entre os processos abióticos são definidos pela forma físico-química em que cada elemento se encontra, assim como pela sua concentração no ambiente.

4.2.1- Interações nos Compartimentos Abióticos

A maior parte das águas naturais possui uma certa capacidade de reduzir a toxicidade dos metais adicionados a ela, devido à presença de ligantes que podem complexar os íons metálicos, diminuindo também a biodisponibilidade de metais para os organismos.

O comportamento de metais em sistemas aquáticos é altamente complexo devido ao grande número de possíveis interações com componentes particulados e dissolvidos, fora das condições de equilíbrio. A precipitação de metais comumente ocorre devido à alterações no pH, no potencial de oxidação ou na concentração de substâncias precipitadas. Os principais tipos de reações que ocorrem causando a precipitação são (Salomons & Forstner, 1984):

- Oxidação de ferro, manganês e enxofre, precipitando seus óxidos;
- Redução de cobre, prata, selênio, que precipitam como metais;
- Precipitação como sulfetos de ferro, cobre, prata, zinco, chumbo, mercúrio, níquel;
- Precipitação de sulfatos e carbonatos, como resultado do aumento da concentração desses sais quando da mistura de águas;
- Precipitação alcalina de cálcio, magnésio, estrôncio, manganês, ferro, cobre, zinco, chumbo e cádmio, quando ocorre aumento do pH;
- Adsorção ou co-precipitação de íons em aglomerados de óxidos de ferro e manganês, argilas e matéria orgânica

O material particulado têm um importante papel na distribuição de metais traço entre as fases sólidas e dissolvidas. As interações entre essas fases é complexa devido à grande variedade de superfícies sedimentares e ligantes orgânicos e inorgânicos em solução, competindo pela complexação dos metais presentes.

Interações entre partículas e metais têm um importante papel na regulação das concentrações de metais dissolvidos, uma vez que a matéria particulada oferece sítios de adsorção para as formas metálicas. A adsorção é o primeiro passo na remoção dos metais do ciclo hidrológico, e os sedimentos oceânicos o último depósito. Alterações nos

parâmetros ambientais, como pH, clorinidade ou descarga de agentes complexantes afetam os processos de adsorção/desorção (Salomons & Forstner, 1984).

Os principais processos envolvidos no transporte dos metais dissolvidos através do sedimento são sorção/desorção, quimiosorção, precipitação e troca iônica.

A **adsorção física na superfície** externa de uma partícula é baseada na força de Van der Waals de interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo relativamente fracas. Reações adicionais podem ocorrer no interior da partícula ou em seus poros. Partículas representativas incluem óxidos de ferro, hidróxidos de alumínio, minerais argilosos, matéria orgânica e peneiras moleculares.

A variação da salinidade pode afetar a precipitação de metais, devido à formação de cloro-complexos competindo com a adsorção.

As **interações entre complexos metal-orgânicos** com superfícies sólidas podem facilmente ser descritas como forças eletrostáticas entre entidades carregadas. A carga desses complexos é bastante dependente do pH. Estudos demonstram que a pH baixo predominam superfícies positivamente carregadas, a pH alto, é formada uma superfície negativamente carregada e em algum pH intermediário (o ponto isoelétrico) a carga líquida é nula (Stumm & Morgan, 1981).

A **interação de fases sólidas com constituintes dissolvidos** em águas naturais é constituída por uma variedade de componentes, incluindo minerais argilosos, carbonatos, quartzo, feldspatos e sólidos orgânicos. Esses componentes são usualmente recobertos por hidróxidos de manganês e óxidos de ferro. Os oxi-hidratos de ferro e manganês estão presentes em todas as partes do ciclo hidrológico.

Pode-se resumir essas interações como o seguinte (Salomons & Forstner, 1984):

- 1- A especiação de metais em solução pode aumentar a adsorção se os ligantes também são adsorvidos nas superfícies minerais, ou a especiação pode prevenir a adsorção se os ligantes complexantes formam complexos fortes com os metais, os quais não são adsorvidas nas superfícies minerais;

- 2- A especiação de fases sólidas, à respeito da natureza de suas superfícies, determina a extensão da sorção, enquanto partículas minerais também são hábeis a

adsorver metais traço. As partículas sempre estão recobertas com oxi-hidróxidos de Fe/Mn, ou filmes orgânicos que têm grande habilidade de remover metais traço das soluções;

3- Efeitos do tempo de deposição e outros processos diagenéticos que ocorrem após a deposição, provocando uma redistribuição de metais entre os vários componentes do sedimento;

4- Sedimentos influenciam indiretamente a especiação de metais dissolvidos pois eles são o substrato para transformações biogeoquímicas. Adicionalmente, alterações diagenéticas provocam um enriquecimento na concentração de matéria orgânica dissolvida nas águas intersticiais, o que sem dúvida influencia a especiação de metais traço nas águas intersticiais e superficiais, após a migração da matéria orgânica dissolvida para as camadas d'água superiores.

4.2.2- Metais em Sedimentos

Metais são uma classe única de contaminantes, sendo persistentes e sua toxicidade depende, principalmente, de sua forma química (Lu, 1996). Eles são introduzidos no ecossistema naturalmente, através do intemperismo das rochas e antropogenicamente através de diversas atividades humanas, como mineração, fundição e outros processos industriais, além da deposição de resíduos sólidos e esgotos domésticos.

Sedimentos são, dependendo do ambiente em que se encontram, uma fonte ou um sumidouro para os metais provenientes das águas superficiais. Esses elementos não permanecem fixos nos sedimentos, mas podem ser reciclados através de agentes químicos e biológicos.

Amostras de sedimento podem indicar não apenas sua qualidade atual como também diferenças na sua composição ao longo do tempo. Num único testemunho (*core*) de sedimento, diferenças na concentração de um contaminante à diferentes profundidades refletem as alterações históricas no ecossistema devido ao acúmulo desses contaminantes (Shine, Ika & Ford, 1995; Din, 1992).

Após a deposição, certos metais não se apresentam efetivamente ligados como partículas no sedimento e podem ser liberados ou transportados por longas distâncias. Outros metais, como o Fe e o Mn, apresentam maior mobilidade devido aos processos de redução/oxidação e podem alterar a mobilidade de outros metais em sua vizinhança (Shine, Ika & Ford, 1995).

O objetivo de se estudar a dinâmica dos processos que ocorrem com os sedimentos está na previsão do destino dos contaminantes que são transportados por ele. A matéria orgânica desempenha um importante papel no transporte de metais e ainda atua nos processos que ocorrem após sua deposição.

Na água, as partículas tendem a se depositar sob a ação da gravidade e a velocidade de deposição depende do tamanho e da forma da partícula, entre outras características. Sedimentos finos tendem a se acumular em águas mais calmas, como lagoas, planícies de maré, planícies de inundação e lagos profundos. Em geral, estuários são áreas geomorfológicamente muito jovens, caracterizados como zonas de acréscimo e rápida deposição, onde são encontrados, principalmente, sedimentos finos (Salomons & Forstner, 1984).

Manguezais são ecossistemas de transição entre a terra e o mar. Esses ecossistemas são muito mais complexos, devido, principalmente, à presença de águas doce e salgada, com densidades e composições diferentes. A água doce encontra a água salgada e mais densa, que introduz-se no fluxo fluvial pelo fundo, enquanto a água doce, menos densa, segue em fluxo contrário, em direção ao mar, pela superfície, até que ocorra a mistura das águas. Alguns fatores que influenciam nessa mistura são a existência de canais e a variabilidade da descarga fluvial. Nesses ecossistemas, o transporte de sedimentos varia muito em cada caso, pois, apresenta grande dependência das condições particulares de cada área, como topografia, amplitude de maré e aporte fluvial, sendo que a floculação desempenha um papel muito importante nesses processos.

A construção de canais, obras de drenagem, aterros, desflorestamento, etc., afetam a geometria e área do ecossistema, interferindo indiretamente em sua geomorfologia e nos padrões de fluxo e transporte, além de induzirem a erosão, aumentando a deposição de sedimentos.

4.2.1.2- Mobilidade e interações dos metais no sedimento

Após a deposição de constituintes sedimentáveis da coluna d'água podem ocorrer mudanças na forma química dos elementos, através de um grande espectro de mecanismos e interações; alterando o equilíbrio entre sólidos e suas espécies dissolvidas. Esses processos são chamados de diagênese recente (Salomons & Forstner, 1984). Como resultado desses processos, novos compostos metálicos são formados e as águas intersticiais também podem ser acrescidas nas concentrações de alguns metais. Os processos diagenéticos influenciam principalmente a composição das águas superficiais, dos sedimentos depositados e suas águas intersticiais. As reações diagenéticas ocorrem de forma mais intensa em sedimentos suscetíveis a variações na condição redox. O ambiente diagenético é caracterizado por interações muito complexas entre íons metálicos, compostos metal-orgânicos, compostos sulfurosos e sólidos orgânicos e inorgânicos.

Processos de redução, envolvendo a matéria orgânica, ocorrem de acordo com a seguinte sequência de reações: transpiração aeróbia, denitrificação e redução de nitritos, redução de sulfatos e fermentação do metano. Os ambientes sedimentares correspondentes à esses processos são respectivamente óxicos, pós-óxicos, sulfídicos e metânicos (Stumm & Morgan, 1981).

Paralelamente à esses processos, os metais também sofrem transformações associadas a cada um desses ambientes. A formação de Mn^{2+} pela redução de óxidos de Mn^{4+} e Mn^{3+} ocorre concomitantemente ou seguida da redução de nitritos, enquanto que a formação de Fe^{2+} solúvel, pela redução de óxidos de Fe^{3+} ocorre próximo às condições de redução do sulfato. A combinação dos compostos resultantes desses processo leva à formação de sulfetos de ferro, insolúveis, que são característicos de ambientes fortemente redutores.

A sequência de eventos que causam essas transformações podem ser avaliados tanto através da análise de águas intersticiais como das concentrações minerais das fases diagenéticas típicas em testemunhos curtos de sedimento.

Em ambientes fortemente redutores a distribuição de metais aparenta ser controlada pela formação de sulfetos altamente insolúveis. Porém, se a concentração de

H₂S é baixa, essa distribuição pode ser controlada pela estabilidade das fases de carbonato e fosfato (Salomons & Forstner, 1984).

É de importância fundamental considerar que a matéria orgânica pode alterar significativamente a distribuição entre as formas oxidadas e reduzidas de metais em sedimentos. Estudos recentes têm indicado uma correlação direta entre a velocidade de sedimentação e a concentração de matéria orgânica lábil em sedimentos. Uma alta taxa de sedimentação deverá limitar a difusão de oxigênio no sedimento até sua exaustão devido à respiração do carbono orgânico (Shine, Ika & Ford, 1995).

Outro importante fator à ser considerado no ambiente diagenético é a interação de metais com vários compostos de enxofre. A oxidação do FeS pode ser considerada como ponto inicial de muitas reações envolvidas. A ciclagem de metais no topo da camada sedimentar parece ser o resultado da competição entre a complexação dos metais pela matéria orgânica contra a precipitação como minerais sulfídicos, reforçando a importância de metais traço em águas intersticiais como um sistema dinâmico.

Com o acúmulo de sedimentos a camada superficial óxica é soterrada e gradualmente torna-se deficiente em oxigênio e H₂S é produzido pela redução do sulfato por bactérias (Figura 06). O H₂S move-se para o alto, e encontra a camada oxidada e como consequência os compostos metálicos encontrados na forma de hidróxidos, oxi-hidróxidos e vários carbonatos, que têm baixa estabilidade, são redissolvidos. Porém, a decomposição microbiológica de matéria orgânica produz compostos intermediários que agem como agentes quelantes para os metais. Se o metal quelado tem uma velocidade de transporte maior que a do H₂S, ele pode escapar da zona sulfídica. Um ciclo mineral existe sobre a redoxclina onde o metal quelado é transportado para a superfície da camada.

Altas concentrações de ferro, manganês e fósforo dissolvidos são encontradas em águas intersticiais das camadas reduzidas, sendo essa migração consequência de gradientes de concentração entre as águas intersticiais e águas superficiais, num processo que é ampliado com a consolidação.

Quando metais e fósforo alcançam a camada oxidada, são reprecipitados. Após nova deposição a camada oxidada reduz-se e a mobilização de P, Fe e Mn ocorre. A camada oxidada do sedimento pode agir como barreira química sobre o fluxo de alguns metais e do fósforo para águas superficiais.

Estudos sugerem que na migração de metais entre a interface água do mar e sedimentos superficiais poluídos, sob condições redutoras, a concentração de metais traço na água intersticial é controlada por compostos sulfídicos para Cd, Hg e Pb; pela matéria orgânica para Fe e Ni; por cloro-complexos para Mn e por hidróxidos complexos para Cr (Lu & Chen, 1977, apud Salomons & Forstner, 1984)

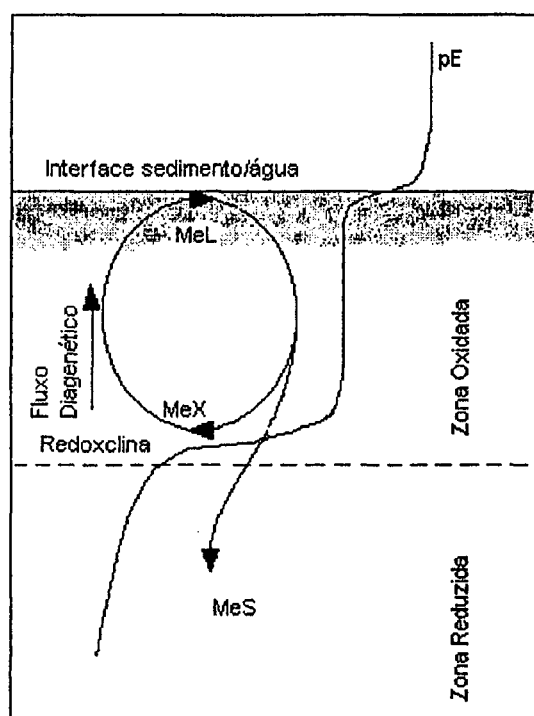


Figura 06: Representação esquemática da ciclagem de metais quelados acima da redoxclina (MeL, MeX: metal quelado; MeS; sulfeto metálico (Salomons & Forstner, 1984).

4.2.2.2- Influência da Granulometria

De acordo com seu comportamento na natureza, os sedimentos podem ser divididos em dois grandes grupos: sedimentos finos, com partículas menores que 50 μm , subdivididos em silte e argila; e sedimentos grosseiros, com partículas maiores que 50 μm e subdivididos em areia e cascalho.

A concentração de metais em sedimentos não é distribuída homogeneamente, mesmo se considerarmos uma mesma amostra. Um dos fatores que influenciam a heterogeneidade dessa distribuição é o tamanho de grão. Numa distribuição granulométrica, a fração mais fina, constituída, principalmente, por argilas, apresenta valores relativamente mais altos para os metais traço. Óxidos de ferro, substâncias húmicas e compostos fosfatados apresentam preferência em se ligar à fração mais fina de sedimento (Solomons & Forstner, 1984).

Diversos métodos para correção do efeito da granulometria são propostos na literatura. Entre esses métodos estão a separação granulométrica mecânica; a correção por constituintes minerais inertes; tratamento com ácidos diluídos ou agentes complexantes, determinando a fração móvel; a comparação com elementos conservativos e a extrapolação de curvas de regressão (Solomons & Forstner, 1984; Daskalakis & O'Connor, 1995).

A separação granulométrica têm como objetivo minimizar a fração do sedimento que é quimicamente inerte, como grãos de quartzo grosseiros, feldspatos e carbonatos, aumentando a fração rica em hidratos, sulfetos e matéria orgânica, que apresentam formas químicas mais reativas de metais possibilitando o trabalho com poucas amostras de cada localidade.

Este ajuste da granulometria não consiste num processo de normalização, no sentido de se identificar a fração natural do contaminante no sedimento, mas sim, de minimizar o efeito de diluição pela areia, tornando assim sedimentos com granulometria diferente comparáveis. Na ausência de parâmetros de normalização, a exclusão de sedimentos arenosos diminui a variância dentro de um grupo de valores para uma determinada amostra. Como os elementos traço tendem a ser adsorvidos na superfície das partículas, suas concentrações naturalmente crescem com o decréscimo do tamanho da partícula (Daskalakis & O'Connor, 1995).

Diversos estudos recomendam o uso da fração $< 63 \mu\text{m}$, pois metais traço são encontrados principalmente nas frações silte - argila dos sedimentos. Essa fração compreende material similar ao carregado em suspensão pelos cursos d'água, que é o mais importante meio de transporte de sedimentos. O peneiramento não altera a

concentração metálica do sedimento, principalmente se água do mesmo sistema for usada (Salomons & Forstner, 1984).

A fração mais móvel de metais presentes no material particulado é responsável pelos efeitos ambientais desses elementos. Essa fração pode ser introduzida pelas atividades humanas e ligados aos sedimentos, através de processos de adsorção, absorção, precipitação e co-precipitação.

4.2.1.3- Concentrações Base de Metais em Sedimentos

A contaminação de um ecossistema deve ser determinada comparando-se as concentrações encontradas com a concentração natural do elemento no ambiente. Porém, metais de fontes naturais e antropogênicas encontram-se depositados juntos nos sedimentos, tornando necessária a determinação da fração metálica de origem natural do conteúdo total.

Para a determinação de valores comparativos entre metais depositados antropogenicamente e de fontes naturais, têm sido utilizados elementos conservativos e elementos conservativos lábeis, ou seja, elementos que não sofram grande influência na sua concentração natural devido à fontes antropogênicas. Alumínio têm sido o principal elemento utilizado para esses fins em sedimentos marinhos devido ao fato de ser o maior constituinte dos aluminossilicatos, partículas com as quais os metais se associam (Solomons & Forstner, 1984; Din, 1992).

Essa determinação pode ser feita através da normalização das concentrações, que consiste do cálculo da razão das concentrações de cada metal estudado por um elemento conservativo. A normalização das concentrações de metais traço por elementos conservativos tem a função de compensar a variabilidade natural de metais em sedimentos, o que torna possível a detecção e quantificação da contribuição antropogênica ao conteúdo metálico do sistema (Din, 1992).

Para a determinação das razões naturais é necessária a seleção de uma localidade não contaminada, com a finalidade de se utilizar os valores aí obtidos para comparação com valores encontrados da mesma forma em ambientes impactados (Daskalakis & O'Connor, 1995).

Devido às diferenças encontradas na composição mineralógica de sedimentos de uma mesma região, as razões naturais também podem variar, o que torna necessário que a área escolhida como base tenha características geomorfológicas o mais parecidas com a área a ser comparada. A normalização por elementos conservativos é, especialmente, válida quando acompanhada de separação granulométrica (Solomons & Forstner, 1984; Daskalakis & O'Connor, 1995) e não apenas contribui para indicar a fração natural da concentração total de metais encontrada, mas também para reduzir do efeito da distribuição granulométrica (Din, 1992).

Não existe um consenso sobre qual constituinte do sedimento é mais apropriado à normalização das concentrações metálicas em sedimentos. Estudos recentes têm usado alumínio (Solomons & Forstner, 1984; Loring & Rantala, 1992; Din, 1992; Shine, Ika & Ford, 1995; Daskalakis & O'Connor, 1995), potássio (Solomons & Forstner, 1984); lítio (Loring & Rantala, 1992; Daskalakis & O'Connor, 1995), ferro; (Loring & Rantala, 1992; Shine, Ika & Ford, 1995) e carbono orgânico total (Solomons & Forstner, 1984; Loring & Rantala, 1992; Daskalakis & O'Connor, 1995; Shine, Ika & Ford, 1995) como referência para normalizar a concentração antropogênica de metais.

Apesar de ferro não ser um metal traço, apresenta geoquímica similar, como a associação à superfícies, tanto em ambientes óxicos como anóxicos. Essa associação direta com os elementos traço e o fato que suas concentrações naturais em sedimentos são mais homogêneas que as do alumínio, sustentam sua utilidade como elemento normalizador. Além disso, apresenta concentrações uma ordem de grandeza maior que a maioria dos elementos traço, sendo útil no estudo das relações entre esses e elementos maiores e minimizando os efeitos de erros analíticos (Daskalakis & O'Connor, 1995).

4.3- O Manguezal como Barreira Biogeoquímica

Manguezais são ecossistemas que apresentam características particulares, principalmente, devido à mistura de águas marinha e fluvial e à inundação freqüente a que são submetidos pelas marés. Tais fatores impõem variações extremas de pH e Eh ao ecossistema, além de proporcionarem condições permanentemente redutoras para os sedimentos e águas intersticiais.

O ambiente efetivamente protegido contra ondas e correntes fortes, inundado por água salobra, permite a deposição de argilas finas, silte e detritos, constitui uma ótima superfície para o transporte de metais. A precipitação de metais é favorecida pelo pH alto e pela disponibilidade de sulfetos, devido às condições de redução na camada sub-superficial do sedimento (Harbison, 1986; Salomons & Forstner, 1984). Adicionalmente, os mecanismos de transporte de água e sedimento, pelas ondas em direção ao estuário, pela movimentação da maré e pelo padrão de circulação estuarino, que atuam de forma a prevenir o escape de sedimentos do ecossistema (Postma, 1980).

* Os metais alcançam o manguezal, principalmente, através das marés em duas formas trocáveis, incorporados na matéria em suspensão, ou dissolvidos (Lacerda & Abraão, 1984; Harbison, 1986; Lacerda & Rezende, 1987). As principais vias de acesso dos metais na zona costeira são as descargas fluviais e atmosféricas (Lacerda, 1998).

Como metais são poluentes conservativos, o acúmulo de metais nos manguezais representam por um longo espaço de tempo uma ameaça para esses ecossistemas, podendo atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema.

Quando há aumento de pH devido à mistura das águas doce e salgada, todos os metais de transição, tais como Fe, Cu, Pb, Mn, Zn e Cr, presentes na matéria dissolvida e em suspensão, precipitam, sendo depositados nos sedimentos do manguezal. Íons metálicos podem interagir com os sedimentos através de vários mecanismos, entre eles, adsorção, troca iônica, co-precipitação com outros metais, oxidação e redução.

As partículas transportadas pelo rio são submetidas à deposição devido à força da gravidade durante o transporte horizontal. A concentração de matéria em suspensão é geralmente maior próximo ao fundo que próximo à superfície, o que causa um transporte

de sedimento residual em direção ao interior do estuário na região de transição entre águas salgada e doce (Salomons & Forstner, 1984).

A água salgada, mais densa, entra pela camada d'água inferior, ao longo do fundo, enquanto o rio flui em direção ao mar, ocorrendo a mistura das águas. Ocorre então a floculação, quando os sedimentos fluviais encontram os sais marinhos como resultado da mistura das águas.

Estima-se que entre 75 e 90% do fluxo total de materiais continentais para os oceanos é aprisionado nos ambientes costeiros, que, geralmente, são ambientes de deposição e funcionam como filtros na retenção de materiais fornecidos pelos rios, atmosfera e oceanos, por períodos de tempo relativamente longos (Lacerda, 1998).

Metais são contaminantes comuns nos ecossistemas costeiros. Os manguezais podem se comportar como reservatórios de metais ao longo do tempo ou como transportadores de metais para as cadeias alimentares costeiras, através da exportação de detritos de plantas e outros materiais autógenos, devido às suas características particulares e em função das condições físico-químicas do ecossistema (Lacerda & Abraão, 1984; Harbinson, 1986, Lacerda & Rezende, 1987, Lacerda *et al*, 1988; Silva *et al*, 1990; Mackey & Hodgkinson, 1995; Tam & Wong, 1995).

O longo tempo de residência dos metais nos compartimentos superficiais da biosfera, em particular solos e sedimentos, permite um grande acúmulo, resultando em concentrações muito altas com o passar do tempo (Lacerda, 1998). O conhecimento dos níveis de contaminação por metais pesados nos sedimentos de manguezal é importante para o entendimento do grau de poluição nos sistemas aquáticos, suas fontes, o transporte, o destino e a biodisponibilidade dos contaminantes (Tam & Wong, 1995).

A grande variação espacial e temporal do ecossistema é o maior problema na descrição dos padrões de comportamento de metais nos manguezais. Os manguezais, por serem ecossistemas entre-marés apresentam uma grande heterogeneidade de sedimentos. O comportamento químico e as quantidades de metais traço presentes no ecossistema são grandemente dependentes das condições físico químicas dos sedimentos e águas intersticiais (Harbinson, 1986; Lacerda *et al*. , 1988 ;Tam & Wong, 1995).

Alguns estudos apresentam uma diminuição na concentração de metais na direção do estuário para o mar. Este fato pode ser relacionado à mobilização dos sedimento assim como à mistura do material particulado fluvial e marinho (Tam & Wong, 1995, Tam et al. 1995). A salinidade também pode influenciar a deposição de metais. Tam et al. (1995) também observaram que as concentrações de Cr, Pb e Cd nas folhas das plantas estudadas também diminuíam em direção ao mar.

O material particulado nos estuários é proveniente de numerosas fontes. A fonte oceânica de matéria particulada é caracterizada pelos esqueletos biogênicos de diatomáceas e foraminíferos, tanto quanto por minerais argilosos originados pela erosão marinha. As fontes fluviais incluem material erodido, oxi-hidratos e minerais argilosos originados pelo intemperismo, matéria orgânica remanescente de plantas vasculares e materiais húmicos.

A alta correlação entre os metais e a granulometria do sedimento e entre metais e matéria orgânica indicam que os manguezais são constantemente enriquecidos com metais, se uma fonte é disponível. Independente da proximidade da fonte, a concentração de metais no sedimento mais fino é maior (Salomons & Forstner, 1984; Harbison, 1986; Tam & Wong, 1995).

A ciclagem de metais pesados em ecossistema de manguezal depende do balanço entre a imobilização de metais no sistema e a exportação através de *litter* e matéria orgânica particulada, porém, estudos sobre a exportação de metais nesse ambiente demonstram que esses apresentam conteúdo muito pequeno de metais traços e velocidade de exportação muito baixa (Lacerda et al., 1988).

O processo de acúmulo de metais em sedimentos de mangue é bastante favorecido pelo alto conteúdo de matéria orgânica. A força de associação entre os componentes do solo e os metais é uma função da especiação de um dado metal pelo substrato e a estabilidade dos compostos formados, entretanto, os três principais aspectos envolvidos no acúmulo e distribuição de metais traço nos sedimentos de mangue são a presença de sedimentos de granulometria fina, o alto conteúdo de matéria orgânica e a presença de sulfetos (Harbison, 1986). Outro fator controlador das concentrações de metais em sedimentos é o potencial redox; alterações nesse parâmetro podem afetar diretamente a

solubilidade de alguns elementos como Fe e Mn, ou indiretamente, diminuindo a estabilidade de metais precipitados (Lacerda, 1998)

A cobertura vegetal também tem influência sobre as características do sedimento, sobre o padrão de circulação de água e, conseqüentemente, sobre as concentrações de metais presentes. *Avicennia* apresenta um sistema de raízes característico, constituído por uma rede radial que suporta uma alta densidade de pneumatóforos, que se projetam acima da superfície do substrato. Essa barreira mecânica prende efetivamente os detritos flutuantes e reduz o fluxo da maré ao ponto da argila e silte em suspensão decantarem (Harbison, 1986). Esse material é ligado e estabilizado por uma tela de raízes entrelaçadas que cresce horizontalmente paralela ao solo, permanentemente enriquecendo o solo com substrato de granulometria fina e matéria orgânica (Figura 07)

Além da influência como barreira física, Lacerda *et al.* (1993) demonstraram que nas proximidades da rizosfera das plantas o solo do manguezal é grandemente influenciado pela sua atividade fisiológica. Como o mangue se desenvolve em solos inundados e anaeróbios, as raízes subterrâneas recebem oxigênio através das lenticelas presentes nas raízes aéreas e nos pneumatóforos. Essa atividade cria rizosferas bastante diferentes do solo em sua vizinhança.

Os solos de planícies lodosas e de *R. mangle* apresentam-se mais redutores e de *Spartina* menos redutores e até óxicos, os solos de *Avicennia* apresentam a maior variação no potencial redox.

Como conseqüência as maiores concentrações de metais ocorrem nos solos mais óxicos, uma vez que os sulfetos metálicos podem ser dissociados, e os metais retornarem à coluna d'água. Planícies de maré, sem vegetação e os solos do mangue apresentam os valores mais altos de metais totais que solos recobertos por *Spartina*. Como conseqüência da variação no potencial redox dos solos de *Avicennia*, os metais podem estar constantemente migrando de substratos oxidados para reduzidos, resultando em condições mais dinâmicas na especiação dos metais e em maior disponibilidade, o que é comprovado pelas maiores concentrações de metais em folhas de *Avicennia* do que *Rhizophora* (Lacerda *et al.*, 1986).

De forma geral, a literatura indica que as condições redutoras dos sedimentos de manguezais favorecem a imobilização dos metais (Lacerda & Abrão, 1984), o que faz

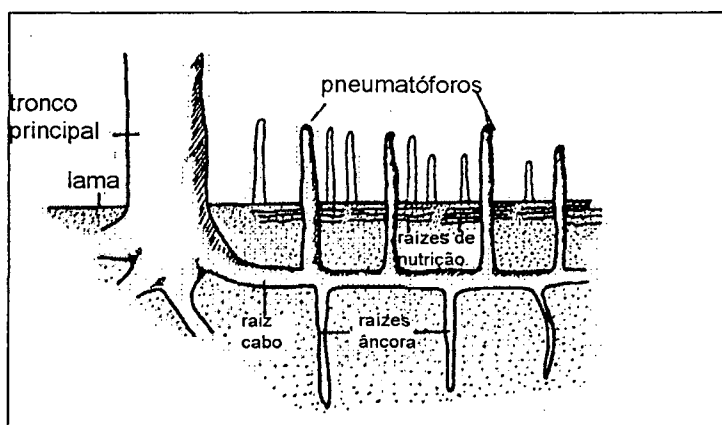


Figura 07: Sistema de raízes de *Avicennia* (Harbison, 1986).

com que sua maior concentração nos sedimentos seja encontrada na fração mais fortemente ligada, que não é biodisponível. Harbison (1986), Lacerda *et al.* (1987), Lacerda *et al.* (1988), Silva *et al.* (1990) e Queiroz *et al.* (1993) tem demonstrado a função do manguezal como barreira biogeoquímica.

Em estudo realizado por Silva, Lacerda e Rezende (1990), os resultados encontrados para os sedimentos mostram que a fração de metais ligada fortemente ao sedimento representa mais de 95% do total do conteúdo metálico das amostras, para Fe, Cu, Cd, Pb e Cr, indicando baixa disponibilidade desses contaminantes para as plantas. Mn e Zn foram os metais que apresentaram maior mobilidade, sendo que a fração biodisponível representou 40% do conteúdo total do elemento (Lacerda *et al.*, 1990).

Esses autores sugerem ainda que a floresta pode representar um reservatório de metais a longo prazo, devido à retenção preferencial desses elementos em tecidos perenes e à sua alta produtividade.

Como resultado dos processos de imobilização dos metais nos sedimentos de mangue, suas concentrações nas plantas e animais é relativamente baixa. Entretanto, esses mecanismos só funcionam quando o manguezal é mantido sob condições naturais; alterações em suas características podem afetar drasticamente sua função como barreira biogeoquímica.

O manguezal não deve ser visto como um escoadouro ilimitado de poluentes. No início do processo de contaminação, a capacidade de imobilização de poluentes no

ecossistema é grande; à medida que a contaminação prossegue, a capacidade de imobilização diminui, até que a capacidade máxima de acumulação é atingida, significando que o manguezal está saturado e que poluentes não serão mais imobilizados. Nesse ponto o excesso de poluentes é rapidamente mobilizado através das águas intersticiais e de maré, transformando-se numa fonte de poluentes para as cadeias alimentares locais. Assim, os manguezais podem ser encarados como bombas químicas de efeito retardado, pois alteração nas condições do ecossistema podem mobilizar poluentes à muito tempo acumulados em seus sedimentos (Lacerda, 1998).

4.4- Biodisponibilidade

A fração biodisponível é definida como a fração da concentração total de metais em cada reservatório abiótico que é ingerida pelos organismos. A forma particular de cada metal pode assumir um importante papel no processo de assimilação, ao menos à respeito de organismos filtradores e detritívoros (Salomons & Forstner, 1984). A biota pode interagir de várias maneiras com sua vizinhança, modificando o equilíbrio entre as espécies químicas e entre as formas sólidas e aquosas. A biodisponibilidade de metais traço na solução depende de sua especiação.

A figura 08 apresenta as diferentes formas de metais no meio de crescimento e seus efeitos na assimilação de metais. As três últimas formas pertencem aos organismos consumidores, enquanto as três primeiras são igualmente compartilhadas pelos produtores.

Agentes complexantes naturais presentes na água são hábeis para diminuir a toxicidade dos metais adicionados à água superficial, entretanto é bem estabelecido que o íon metálico livre apresenta a maior biodisponibilidade se comparado aos diversos complexos presentes.

Através da extração seqüencial de metais da matéria particulada dos estuários Humber e Mersey (Reino Unido), Comber, Gunn & Whalley (1995), observaram que Cd apresentou uma fração móvel em todas as amostras analisadas, e todos os metais estudados (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn) apresentaram uma fração redutível, possivelmente ligada à óxidos de ferro e manganês, que pode ser mobilizada sob condições anóxicas, encontradas na interface sedimento/água, e ser subsequente assimilada por organismos bentônicos.

Os sedimentos também podem diminuir a toxicidade dos metais presentes na água, através de processos de adsorção/precipitação, causando um decréscimo na concentração de metais dissolvidos. Porém, parte dos metais presentes no sedimento são biodisponíveis; a determinação da biodisponibilidade real de metais nos sedimentos é dificultada pela complexidade do sistema.

A disponibilidade de elementos traço para os organismos pode ser influenciada por fatores como suas características fisiológicas e ecológicas.

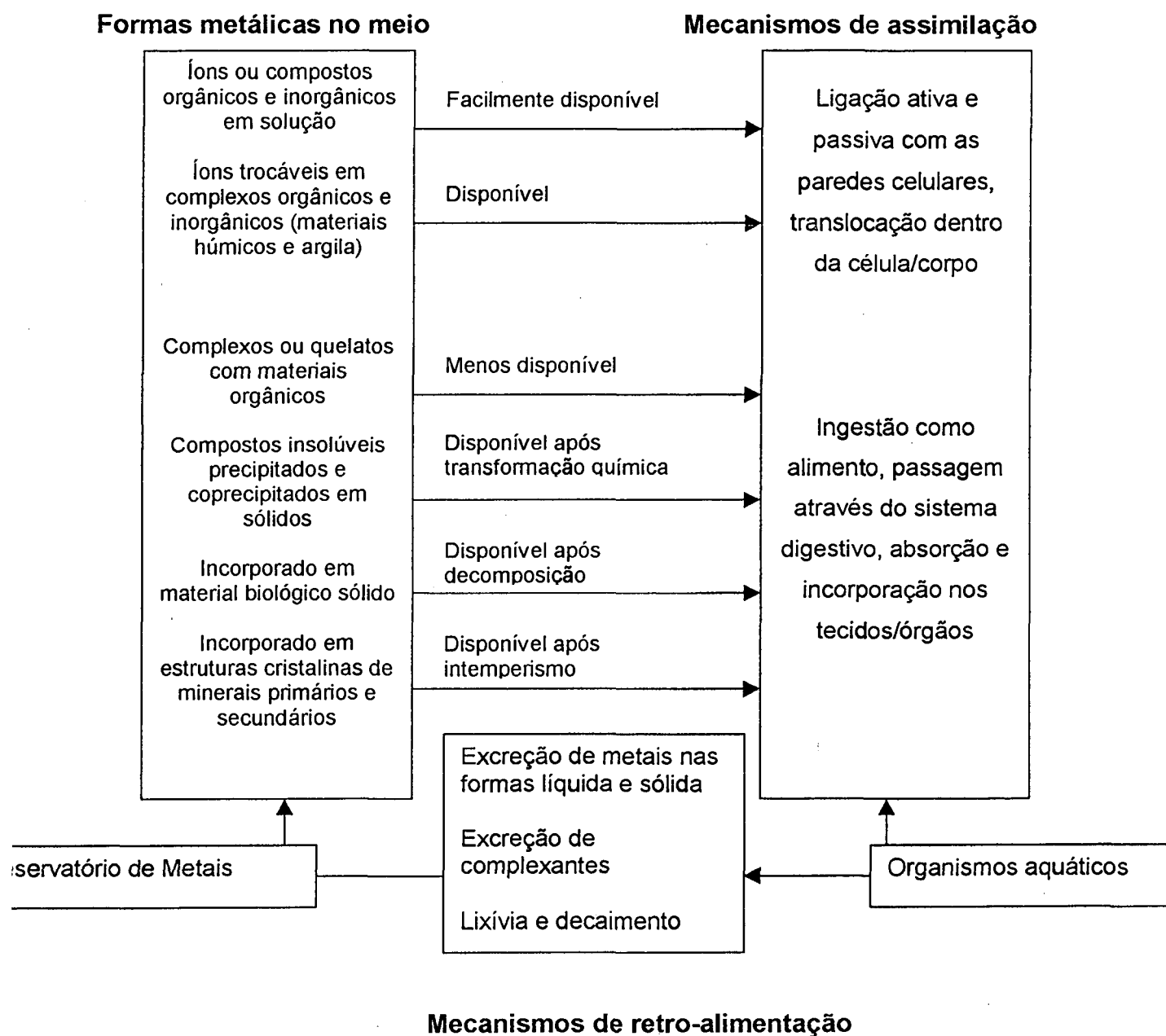


Figura 08: Disponibilidade das formas metálicas para a biota (Salomons & Forstner, 1984)

A forma dos elementos dissolvidos, que é afetada pela especiação entre a forma aquosa livre e os vários complexos orgânicos e inorgânicos em vários estados de valência e as características físico-químicas das águas e as formas sólidas dos elementos também influenciam na biodisponibilidade.

Em manguezais, metais traço apresentam uma baixa biodisponibilidade para as plantas, devido à forte ligação que estes formam com os componentes do sedimento. Silva, Lacerda & Rezende (1990), demonstraram que a maior fração de metais provavelmente será indisponível para as plantas. *R. mangle* apresentou valores na ordem de 1% das concentrações encontradas para os sedimentos. Entretanto, Mn e Zn apresentaram a maior mobilidade no sistema sedimento/planta, sendo incorporados preferencialmente nos tecidos de baixa mobilidade como troncos e raízes aéreas.

Apesar de os metais presentes nos sedimentos estarem, preferencialmente, sob formas não disponíveis e de as águas naturais apresentarem certa capacidade de complexar esses elementos, alterações nas características naturais dos ecossistemas podem afetar esse equilíbrio, aumentando a biodisponibilidade de substâncias tóxicas.

4.5- Bioacumulação

Alguns metais traço são elementos essenciais como micronutrientes para plantas e animais, como Cu, Fe, Mo, Zn e, possivelmente, Al, Ni e Se. Sob certas condições ambientais, entretanto, esses elementos podem se bioacumular em concentrações tóxicas, causando danos ecológicos. Alguns elementos tóxicos apresentam a capacidade de se acumular também na cadeia alimentar.

Algumas espécies, quase sempre endêmicas, são conhecidas hiperacumuladoras, geneticamente adaptadas à altas concentrações naturais de metais no solo; por exemplo, espécimes *Alyssum bertolanii* e *A. murale* encontrados na Rússia apresentavam concentrações de até 10% de Ni em seus tecidos, quando as concentrações basais de Ni em tecidos de plantas são 1-5 ppm (Freedman, 1995).

Concentrações de $0,15\text{--}3\ \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd são valores normais em animais marinhos, sendo encontrados níveis mais baixos nos tecidos calcários. Cu é encontrado na faixa de $4\text{--}50\ \mu\text{g g}^{-1}$ em animais marinhos, e na ordem de $2\ \mu\text{g g}^{-1}$ para animais terrestres e $11\ \mu\text{g.g}^{-1}$ para plantas marinhas. Ni é encontrado em torno de $3\ \mu\text{g g}^{-1}$ nas plantas marinhas e terrestres, sendo mais alto no plâncton, enquanto animais marinhos podem apresentar até $25\mu\text{g.g}^{-1}$ e Pb está presente na faixa de $8\ \mu\text{g.g}^{-1}$ em plantas marinhas, $3\mu\text{g.g}^{-1}$ em plantas terrestres e $0,5\mu\text{g.g}^{-1}$ em animais marinhos, sendo encontrados valores mais altos nos tecidos calcários (Bowen, 1966).

Moluscos bivalves são conhecidos por acumularem altas concentrações de metais traço em seus tecidos. Alguns moluscos podem acumular em seus tecidos mais de 2 bilhões de vezes a concentração de Cd presente na água (Reeve, 1994). Muitos desses animais podem acumular metais traços em concentrações diretamente proporcionais às encontrados no ambiente, comportando-se como reguladores parciais ou não reguladores das concentrações de cátions em seus corpos. Metais são estocados em formas solúveis e são encontrados, principalmente, no hepato-pancreas (Phillips & Rainbow, 1989)

A acumulação de metais por invertebrados marinhos é influenciada por um grande número de fatores intrínsecos, como tamanho, idade e sexo; e extrínsecos, como especiação metálica, salinidade, temperatura e a presença de outros poluentes.

Tabela 1: Exemplos de enriquecimento de metais em bivalves em relação à água em sua vizinhança (Reeve, 1994).

Metal	Concentração em bivalves em relação à concentração da água (água = 1)
Cádmio	2260000
Cromo	200000
Ferro	291500
Chumbo	291500
Manganês	55500
Molibdênio	90
Níquel	12000

Observações de campo também indicam que os níveis metálicos encontrados em organismos marinhos, como a craca *Semibalanus balanoides* tendem a refletir a concentração de metais no ambiente. Entretanto, não é claro se esses organismos atingem um ponto de equilíbrio com as concentrações da água ou se seus níveis aumentam indefinidamente. Powell & White (1990) determinaram que a taxa de acumulação nos tecidos dos organismos marinhos *Semibalanus balanoides* e *Balanus crenatus* é aproximadamente proporcional aos níveis de metais, essenciais ou não, no ambiente por até 50 dias, o que indica que esses organismos não apresentam mecanismo de regulação do conteúdo metálico. Esses autores observaram ainda que as concentrações de Cd e Cu em *S. balanoides* é maior durante o verão, o que pode ser relacionado à assimilação de metais pela alimentação, ou ao aumento da atividade metabólica.

Mytillus edulis também apresenta sazonalidade nos conteúdos metálicos de seus corpos, em função da alteração de seu peso e períodos de gametogênese e desova (Powell & White, 1990). Elliot *et al.* (1986) observou uma complexa série de interações entre Cd, Cu e Zn em *Mytillus edulis planatus*, com a acumulação de metais aumentando

e diminuindo para diferentes combinações de metais.

Ostras parecem ser indicadores mais confiáveis que outros moluscos, em seus tecidos os níveis de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn aumentam com a concentração da água em sua vizinhança, entretanto, não necessariamente em proporção direta. Porém, ostras de uma mesma região apresentam grandes variações em seu conteúdo metálico, necessitando de um grande número de espécimens em cada amostragem (Powell & White, 1990).

A escolha de determinada espécie para ser usada como bioindicador depende de fatores como a regulação metabólica de poluentes e suas interações com o organismo, além da capacidade de integração da poluição com o tempo e a capacidade de refletir efeitos locais ou em uma grande área (Phillips & Segar, 1986).

A principal característica que um bioindicador deve apresentar é refletir os níveis de contaminação do ambiente e sua regulação metabólica dos poluentes deve ser inexistente ou fraca o bastante para que interações internas não influenciem a assimilação do contaminante pela espécie usada. Alguns bivalves podem exibir grande variação na capacidade de integração com o tempo de acordo com o poluente. Por exemplo, o tempo de meia vida de metais traço em moluscos é da ordem de meses ou mais, enquanto que a de alguns compostos orgânicos é da ordem de dias.

Alguns autores têm proposto que um bioindicador deve ser um organismo sésil, uma vez que as concentrações encontradas num organismo que percorra grandes distâncias é função não apenas do tempo, mas também do espaço (Phillips & Segar, 1986).

Muitos estudos indicam que dentro de uma mesma espécie, indivíduos apresentam tolerância genética à metais tóxicos, mesmo em ambientes não poluídos (Freedman, 1995). Assim, deve-se tomar cuidado no uso de organismos vivos para confirmar o *status* do ambiente como poluído ou não, pois, os níveis de metais encontrados para organismos coletados em áreas não poluídas não são necessariamente baixos.

Alguns estudos têm sido realizados no sentido de identificar os efeitos tóxicos dos metais aos organismos. A bioacumulação de Cd por *Spartina* pode levar ao retardamento no crescimento das plantas (Williams, Bubb & Lester, 1994), enquanto para o crustáceo *Chasmagnatus granulata*, a exposição das fêmeas ovígeras à esse metal causa o

desenvolvimento incompleto das larvas, além de processos hipertróficos nos melanoforos, como uma forma de detoxificação do Cd, que se liga à melanina (Rodríguez & Medesani 1994). Torres *et. al* (em preparação), em estudo de campo realizado nos manguezais de Itacorubi e Ratones (Florianópolis, SC) sugerem que o acúmulo de Cu em *M. guyanensis* pode provocar o stress oxidativo das células das glândulas digestivas do organismo.

Em amostras de *Mytilus edulis* coletadas na Laguna São Rafael (sul do Chile), localidade permanentemente inabitada, sem fontes conhecidas de contaminação, foram encontrados valores como 3 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cd e 130 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Zn (Manly *et al.*, 1996).

Uma avaliação mais completa e confiável é feita, se várias espécies são usadas simultaneamente como indicadoras, particularmente, espécies com diferentes padrões de vida e que ocupem diferentes patamares na cadeia trófica (Carral *et al*, 1995).

4.6- Toxicidade

Metais são uma classe única de elementos tóxicos. Eles ocorrem e são persistentes na natureza, porém, sua forma química pode ser alterada por atividades físico-químicas, biológicas e antropogênicas, sendo sua toxicidade drasticamente alterada em função das diferentes formas químicas que podem ser assumidas. Eles podem ser prejudiciais à saúde pública devido a sua presença em alimentos, água e ar, e seu efeito é agravado devido à exposição ocupacional (Lu, 1996).

Os metais pesados como chumbo, cádmio e mercúrio estão presentes na Terra em concentrações muito baixas ou em formas inacessíveis. Devido à falta de experiência sobre como proceder na presença desses elementos, os organismos podem ser sujeitos aos seus efeitos adversos, quando da sua ingestão. Alguns organismos, entretanto, podem ter tido experiências suficientes com os efeitos tóxicos ao longo de sua história evolutiva e desenvolvido mecanismos de defesa contra eles, de outra forma não teriam sobrevivido (Ochiai, 1995).

Um efeito tóxico é relacionado, principalmente, à exposição à uma determinada substância tóxica e sua dose e à susceptibilidade do organismo à essa substância. A dose recebida por um organismo é influenciada pela concentração disponível do veneno no ambiente e pelo período de exposição. Entretanto, em certas situações a exposição durante um período longo à pequenas concentrações podem causar efeito tóxico devido à progressiva bioacumulação do elemento, até que um valor limite é excedido e a dose se torna tóxica. Os organismos podem variar grandemente em sua tolerância à exposição à elementos tóxicos. Em qualquer exposição ambiental à uma dose grande de um tóxico em potencial, certas espécies sofrerão danos, enquanto outras espécies serão mais tolerantes. A variação da tolerância à metais também pode ser baseada em fatores genéticos, como é descrito para certas populações de plantas, que apresentam tolerâncias extremas à metais em particular (Freedman, 1995).

Numa generalização grosseira, os elementos que são raros na Terra tendem a ser tóxicos aos organismos. Há, porém, muitas exceções, como elementos que são raros e essenciais aos organismos.

A natureza descarrega grandes quantidades de vários elementos sobre os ambientes e seus habitantes. Desde o seu aparecimento, o homem tem interferido nas atividades naturais. A partir do começo da civilização e, particularmente, desde a revolução industrial, o homem tem extraído os recursos naturais, utilizado-os e descartado pelo menos uma pequena porção deles no ambiente, alterando as condições naturais.

As descargas naturais de elementos, através de atividades geológicas, intemperismo e vulcanismo podem ter sua magnitude estimada, mas, é difícil determinar a proporção das descargas antropogênicas. Nriagu (1990, apud Ochiai, 1995) sugere que o meio ambiente terá problemas futuros com Se, Mo e talvez Cu, As e Ni, não apenas com Cd, Pb e Hg, como atualmente, enquanto Fe e Zn podem ser bem tolerados, devido à sua essencialidade e à utilização de grandes quantidades desses metais pelos organismos, o que faz com que eles tenham um certo controle sobre os níveis desses elementos.

Os principais locais de ação dos metais são as enzimas e as organelas subcelulares. O mecanismo de toxicidade dos metais é freqüentemente relacionado à danos no sistema enzimático, através da ligação dos íons metálicos com enzimas, provocando alterações em sua configuração tridimensional e resultando na alteração de suas funções catalíticas. A ação mais comum dos metais é a inibição das enzimas, que ocorre comumente como o resultado da interação do metal com o grupo SH da enzima, ou pela substituição de um metal cofator essencial por um metal tóxico. Os metais também podem inibir a síntese das enzimas. As enzimas podem ser "protegidas" da ação dos metais através da administração de agentes quelantes, que formam ligações estáveis com os metais (Lu, 1996).

No ataque às organelas das células, os efeitos tóxicos resultam de interações entre os metais e os componentes intracelulares, sendo que para o metal ser tóxico à célula ele tem que "entrar" na célula. A passagem através da membrana celular é facilitada se a forma do metal é lipofílica, como metilmercúrio, que quando é ligado por uma proteína, é absorvido por endocitose. Outra forma de entrada dos metais nas organelas é a difusão passiva. Depois de "entrar" na célula, os metais podem causar diferentes efeitos, como inibir os enzimas microssomais (Cd, Co, Sn, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), romper o retículo endoplasmático, se acumular nos lisossomos, atacar a mitocôndria ou inibir as enzimas respiratórias (Lu, 1996).

Os metais ainda afetam a fidelidade da polimerase envolvida na biosíntese do DNA, resultando em danos genéticos pela interrupção da transcrição, devido a uma inabilidade para produzir proteínas específicas, especialmente enzimas, ou por algum outro efeito tóxico (Ochiai, 1996).

Geralmente, quanto maior o período e mais altos os níveis, maior é o efeito tóxico do elemento. Entretanto, além dessas diferenças quantitativas, diferenças na duração e nos níveis da exposição podem levar a diferenças no efeito tóxico. Por exemplo, a ingestão de uma única grande dose de Cd induz distúrbios gastrointestinais, enquanto que repetidas doses pequenas resultam em disfunções renais.

Sintomas de toxicidade aguda para a biota podem incluir padrões anormais de crescimento e desenvolvimento, reprodução prejudicada, doenças e morte. Toxicidade crônica também pode ocorrer, mas os sintomas são mais difíceis de serem detectados, podendo unicamente consistir no decréscimo da produtividade.

A toxicidade também pode ser influenciada por outros fatores. A forma química do elemento tóxico influencia na solubilidade aquosa do elemento e, conseqüentemente, em sua disponibilidade biológica, além da variação na toxicidade em função das várias espécies iônicas ou moleculares que os elementos podem assumir. O ambiente químico pode reduzir ou aumentar a toxicidade. A co-ocorrência de Ca em grandes concentrações pode diminuir a disponibilidade de muitos metais; solos orgânicos e argilas podem ligar e parcialmente imobilizar íons metálicos; a acidez freqüentemente aumenta a solubilidade e conseqüentemente aumenta a exposição aos metais; a co-ocorrência de dois ou mais elementos podem causar um efeito aditivo, ocorrendo sinergismo. Dependendo do elemento, a concentração de oxigênio e potencial redox pode ter grande influência na solubilidade total e na especiação dos íons; a osmolaridade da solução de solo, que é uma função da concentração total de substâncias dissolvidas, pode alterar a solubilidade de íons potencialmente tóxicos (Ochiai, 1995). Diferenças na susceptibilidade entre indivíduos, populações e espécies são relacionadas aos diferentes patamares de exposição. Esses patamares são reflexo da influência da toxicidade no ambiente, variação na susceptibilidade devido ao estágio de desenvolvimento e sexo, ou geneticamente; baseados em diferenças na susceptibilidade fisiológica.

Em geral, crianças e idosos são mais suscetíveis que jovens adultos aos metais. Crianças novas são especialmente suscetíveis ao chumbo devido a maior sensibilidade e maior absorção gastrointestinal. Fatores alimentares com deficiência de proteínas e vitaminas C e D aumentam a toxicidade de chumbo e cádmio. Mercúrio pode atravessar a placenta afetando o feto e existem evidências que crianças expostas antes do nascimento são afetadas mais severamente que suas mães.

A exposição a metais pode ser quantitativamente avaliada. Alguns dos indicadores podem revelar a extensão e o tempo de exposição, enquanto outros dão simplesmente sinais dos efeitos biológicos. A presença de metais no sangue e urina são sempre indicadores de exposição recente, conforme os metais são distribuídos, estocados ou excretados os níveis no sangue e na urina vão diminuindo. Muitos metais são acumulados no cabelo e na unha e seus níveis, geralmente, apresentam uma relação com aqueles encontrados no sangue no momento da formação do cabelo ou unha. Como o cabelo cresce a uma velocidade relativamente constante, pode ser usado para determinar a exposição de anos atrás.

4.6.1- Toxicidade de Metais Pesados

Alguns efeitos tóxicos comuns aos metais são sua carcinogenicidade e ataque ao sistema imunológico.

Certos compostos de arsênio, cromo e níquel têm sido apresentados como carcinogênicos humanos; berílio, cádmio e platina provavelmente também o são. Outros metais podem ser carcinogênicos, porém não existe informação disponível nesse sentido.

A exposição a certos metais como Be, Cr, Ni, Au, Hg, Pt e Zr pode resultar na inibição das funções imunológicas e induzir reações de hipersensibilidade.

Os sintomas dos efeitos tóxicos dos metais pesados variam grandemente à nível fisiológico, mas os mecanismos básicos da toxicidade à nível molecular são limitados. A toxicidade dos metais pode ser causado pelos seguintes mecanismos:

1- Bloqueio dos grupos funcionais essenciais de biomoléculas, como as enzimas: :
resíduos de amino ácidos específicos, como serina-OH, cisteína-Sh e histidina-N sempre

constituem um lugar ativo para enzimas; Hg^{2+} , por exemplo, liga-se fortemente à cisteína SH, bloqueando uma atividade enzimática.

2- Deslocamento de íons metálicos essenciais das biomoléculas: um íon metálico desloca um íon nativo, se sua afinidade para o sítio de ligação é maior que a do íon nativo. Sempre que uma biomolécula se liga a um íon estanho há perda na atividade.

3- Modificação da conformação ativa das biomoléculas, especialmente enzimas e talvez polinucleotídeos: um cátion de coordenação pode mudar a conformação de uma proteína, tornando-a não funcional.

4- Quebra da integridade das biomembranas: um cátion metálico pode ser ligado à fosfolipídios carregados negativamente, e à resíduos das proteínas da membrana

5- Ligação dos metais com bioânions, resultando num decréscimo do nível essencial de bioânions, ou pelo deslocamento de um cátion essencial de biominerais: por exemplo, a troca de Ca^{2+} por Pb^{2+} num mineral do osso. Como resultado, a força mecânica do osso pode ser afetada.

Esses mecanismos são baseados na forte habilidade de ligação desses íons metálicos, e a substituição de um íon por outro é relativamente simples. Isto é exceção apenas para a substituição de metais inertes; na prática qualquer cátion metálico ligado a uma grande biomolécula é cineticamente dificultado de ser deslocado, mas não necessariamente constitui uma substituição inerte. Isso não é sempre aplicável no caso das proteínas, de conformação mais flexível, como no caso das metalotioneínas. Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} podem substituir o Zn^{2+} naturalmente presente de muitas proteínas e enzimas.

4.6.1.1- Cádmio

Cádmio é excretado muito lentamente, com tempo de meia vida da ordem de 15-30 anos. No homem, após um longo período de exposição as lesões no rim são predominantes. Esses danos ocorrem quando o nível de Cádmio no rim atinge 200 $\mu\text{g/g}$. e resultam na inabilidade de reabsorver pequenas moléculas de proteína. Outros problemas incluem ligação à proteína do retinol, e às cadeias fracas de lisossomo, ribonuclease e imunoglobulina. Pode ainda alterar o metabolismo dos ossos, ocorrendo hipercaucinúria, e

provocar hipertensão e vasoconstrição, como resultado da retenção do Na. Os efeitos da exposição aguda ao Cd resultam principalmente na irritação local. Após ingestão, os sintomas são náusea, vômito e dor abdominal; após inalação pode ocorrer edema pulmonar e pneumonia química (Lu, 1996). A intoxicação por Cd^{2+} parece basear-se na substituição do zinco por ele, alterando também a atividade da DNA polimerase.

4.6.1.2- Níquel

Câncer nasal é o principal efeito observado no homem, mas Ni também pode induzir o câncer de pulmão, laringe, estômago e, possivelmente, de rim. É um dos agentes causadores de hipersensibilidade dérmica mais comuns. Níquel e platina inibem a síntese da enzima δ -ácido aminolevulinico sintetase, interferindo conseqüentemente na síntese do heme, que é um importante componente da hemoglobina, e do citocromo. A carcinogenicidade do Ni^{2+} pode ser devida à substituição do Zn^{2+} ou do Mg^{2+} , cátions essenciais para a DNA polimerase. Devido à diferença de tamanho, Ni^{2+} parece aumentar a chance de ligação com nucleotídeos errados, resultando na formação de uma sequência errada de DNA (Ochiai, 1995)

4.6.1.3- Chumbo

Pb^{2+} também pode inibir uma variedade de enzimas, porém, seus efeitos inativantes sobre as enzimas envolvidas na síntese da heme (principalmente ALA desidratase (ALA-D) e ferroquelatase (ALA-FC)) são os que despertam maior interesse. Chumbo pode substituir zinco na enzima δ -ácido aminolevulinico desidratase, que é zinco-dependente.

Em baixas dosagens de chumbo, é observado uma estrutura densa e granular, que consiste num núcleo central denso e uma zona externa fibrosa, denominadas como corpos de intrusão de chumbo. É sugerido que a formação desses corpos funcione como um mecanismo de proteção contra os efeitos do chumbo (Ochiai, 1995; Lu, 1996).

4.6.2- Seletividade

Os problemas ambientais causados pela concentração extra de metais nos ecossistemas não são transferidos para os organismos se eles possuem mecanismos de defesa eficientes para impedir a intrusão desses elementos em seus corpos.

Os organismos apresentam dois níveis de defesa: o primeiro nível de proteção é a ingestão dos elementos discriminadamente, ou seja, a não ingestão de elementos ou quantidades desses desnecessárias; o segundo nível tem como função minimizar os efeitos adversos do tóxico (Ochiai, 1995).

Elementos metálicos podem ser ingeridos como cátions ou oxiânions; mas as membranas celulares são virtualmente impermeáveis para essas formas. A assimilação desses elementos obrigatoriamente depende de sua ligação com uma biomolécula.

A variação entre cátions bivalentes típicos não é muito grande, conseqüentemente a seletividade na absorção desses elementos não será muito eficaz, se ela for baseada apenas no tamanho do cátion e em sua carga elétrica. Os organismos não apresentam muitos mecanismos eficientes para diferenciar entre os cátions bivalentes mais comuns através de diferenças de tamanho. Isso não significa que íons de diferentes tamanhos não apresentem comportamento diferente, apenas a diferença não é suficientemente grande para que seja percebida.

A seletividade na assimilação de cátions não é muito grande, mas é maior em organismos multicelulares, devido à necessidade do íon metálico atravessar muitas barreiras, antes de alcançar a célula alvo.

Os únicos fatores através dos quais os organismos podem distinguir entre os cátions e oxiânions são carga elétrica, tamanho, ligantes preferenciais e estrutura de coordenação preferenciais. Como a variação de tamanho entre os oxiânions é relativamente pequena, ânions com a mesma geométrica e a mesma carga elétrica são difíceis de serem distinguidos. Se um mecanismo de absorção depende de uma reação química e não apenas de uma ligação, uma discriminação mais efetiva pode ocorrer.

Os metais apresentam raios muito maiores que os cátions mais comuns. Uma exceção é Ca^{2+} , cujo tamanho é similar ao do Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} . A variação do raio iônico entre cátions metálicos é relativamente pequena, entre 5-10% (Ochiai, 1995). Alguns

elementos metálicos podem existir sempre na forma de aniões e a variação do raio entre os aniões é ainda menor que nos cátions metálicos, menor que 5%.

Outra característica importante é o comportamento biológico da ligação metal ligante, pois, um cátion metálico prefere um tipo de ligante sobre outro e pode interferir na constante de solubilidade de muitos sais.

Tem sido demonstrado que Co^{2+} e Mn^{2+} competem por mecanismos na assimilação de ferro pelo intestino humano. A seletividade desse sítio de ligação não é muito grande, principalmente, porque Co^{2+} e Mn^{2+} apresentam tamanhos parecidos com o do Fe^{2+} e podem se ligar em seu lugar, ainda que com diferentes afinidades. Assim, esse mecanismo de assimilação não pode discriminar efetivamente Fe^{2+} de Co^{2+} e Mn^{2+} .

Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} podem entrar nas células de maneira bastante parecida, através de mecanismos que absorvem cátions essenciais como Ca^{2+} , devido à sua similaridade em tamanho e carga elétrica. Esses cátions de metais pesados, entretanto, podem não ser hábeis o suficiente para entrar efetivamente através de um sítio de absorção de Fe^{2+} ou de outros cátions, se seus tamanhos são suficientemente diferentes (Ochiai, 1995; Lu, 1996).

Outros fatores, como a estrutura de coordenação preferencial ou átomo ligante preferencial e a cinética da reação podem ser utilizados para aumentar a seletividade na ligação catiônica. Alguns passos do processo, entretanto, sempre utilizam outros fatores, não termodinâmicos; uma reação química pode aumentar grandemente a seletividade.

4.6.3- Defesa Biológica

Quando confrontados com os efeitos tóxicos dos metais, os organismos precisam desenvolver mecanismos de defesa contra eles. Muitos elementos são bem tolerados pelos organismos até certo limite, confinados em locais onde tenham pequena influência sobre as atividades biológicas, como as paredes celulares, porções não críticas das membranas celulares, vacúolos, lisossomos, tecidos duros como ossos, e tecidos externos ao corpo como cascas e cabelos. Se os íons metálicos são confinados nesses locais, eles não podem exibir efeitos tóxicos. Os sintomas tóxicos serão manifestados quando os níveis de metais excedem um valor limite, se outros mecanismos de defesa não estão

disponíveis. O grau de tolerância é grandemente dependente do organismo em questão, seu estágio de vida e do elemento (Lu, 1996).

Peixes podem apresentar secreção de muco, que consiste em polissacarídeos aniônicos contendo grupos sulfato ou carboxilato, que podem se ligar aos cátions metálicos. Observa-se que peixes mortos por altas concentrações de Pb^{2+} ou Zn^{2+} apresentam muco em volta de suas brânquias, o que pode consistir num mecanismo de defesa contra cátions (Salomons & Forstner, 1984).

Diversos complexos são formados entre metais e proteínas nos organismos, a fim de torná-los inertes ou reduzir sua toxicidade. Complexos formados com chumbo, bismuto e mercúrio-selênio, são vistos microscópicamente como “corpos inclusos” nas células afetadas; ferro pode se combinar com proteínas para formar a ferritina, solúvel em água, ou hemosiderina, insolúvel e cádmio pode se combinar com metalotioneínas.

4.6.4- Metalotioneínas

Metalotioneínas (MT) são proteínas de baixo peso molecular, ricas em cisteína, que podem ligar metais como Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . MT e seus análogos são grandemente distribuídos entre os organismos, de bactérias à mamíferos (Ochiai, 1995).

Em mamíferos, a síntese das MT pode ser induzida pela presença de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Ag^+ , o que sugere que essas proteínas possam promover a proteção contra metais tóxicos. As MT também parecem estar envolvidas no metabolismo de elementos essenciais como Zn. Outros organismos produzem proteínas similares às metalotioneínas.

Essa função é baseada na forte afinidade química desses íons pelo tiolato. Metais tóxicos, ligados às MT não apresentam seus efeitos adversos. Entretanto, diminuição do pH do meio e outros mecanismos não identificados podem trocar os íons metálicos das MT (Ochiai, 1995).

5.- ÁREA DE ESTUDO

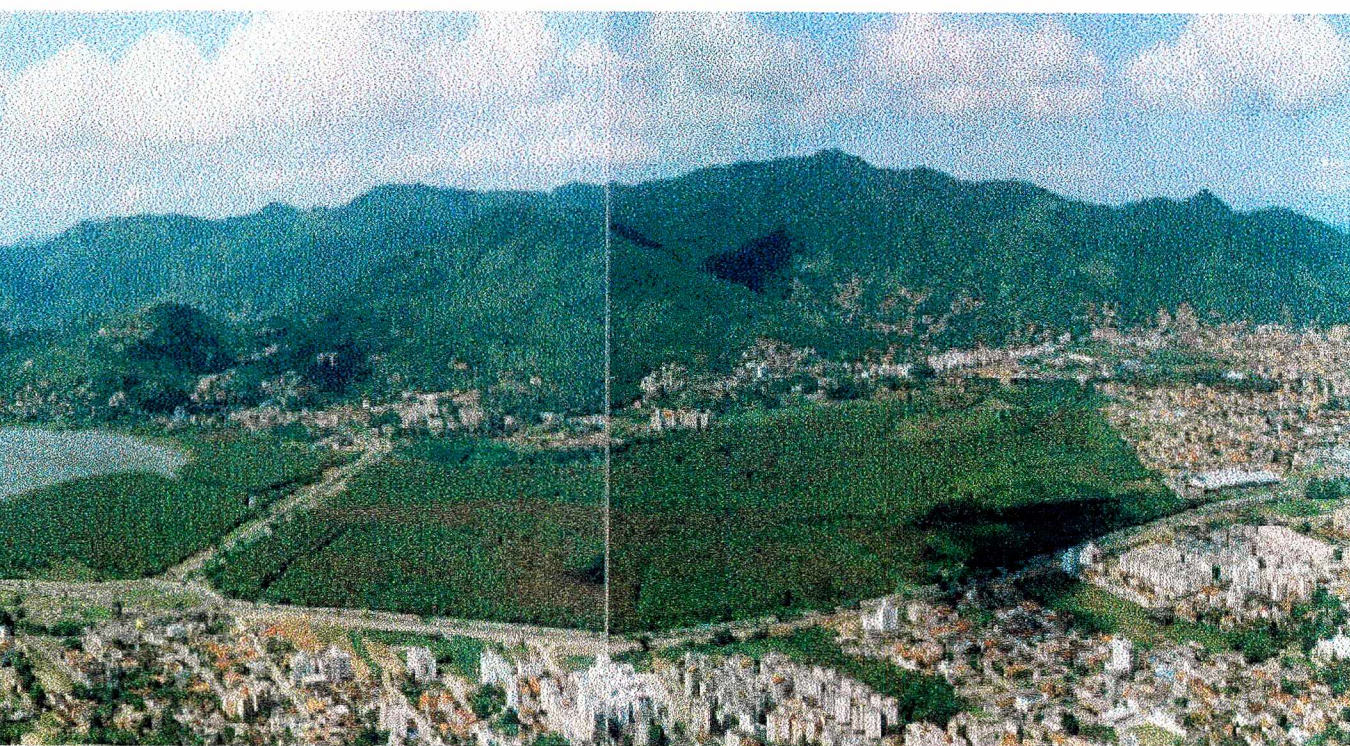
O Manguezal do Itacorubi localiza-se no perímetro urbano da cidade de Florianópolis, na margem oeste da Ilha de Santa Catarina ($27^{\circ} 34' 14''$ – $27^{\circ} 35' 31''$ S; $48^{\circ} 30' 07''$ - $48^{\circ} 31' 33''$ W), integrando uma bacia hidrográfica de 32 km^2 drenada pelos rios Sertão e Itacorubi (Caruso, 1990), rios de pequeno porte e de percurso sinuoso, respectivamente com 4 km e 5,9 km de extensão, com profundidades entre 0,5 e 3,0 m e largura média de 14 m, além de canais naturais e artificiais, construídos para drenagem, ocupando hoje cerca de $1,42 \text{ km}^2$ (Figura 09).

As características climáticas da região correspondem ao tipo subtropical, com temperatura média anual de $20,3^{\circ} \text{C}$ e amplitude média de $7,9^{\circ} \text{C}$ (Santa Catarina, 1986, in De La Corte, 1995). Com relação à pluviosidade, os índices pluviométricos são distribuídos uniformemente durante o ano, sendo fevereiro o mês mais chuvoso e julho o mais seco, com precipitação média anual de 1405,5 mm.

A evapotranspiração potencial apresenta uma média anual de 958 mm. A insolação é elevada, registrando-se uma média de 1853,3 hrs de brilho solar por ano e a umidade relativa média anual ultrapassa os 80% (Santa Catarina, 1986 in Panitz 1993). A tabela 02 apresenta os dados climatológicos da ilha de Santa Catarina, como média mensal de série histórica (Epagri, 1999).

O relevo do manguezal é quase horizontal e com suaves aclividades nas suas margens. Nas áreas não alteradas por atividades antrópicas como os aterros e canais, as partes mais altas estão a 45 cm acima do nível da maré baixa. No interior do manguezal o nível médio da maré é de 0,63m, sendo que a frequência de inundações do substrato pela maré é de 512 vezes por ano, correspondendo a uma inundação a cada 17,1hrs (Soriano-Sierra *et al.*, 1986). O gradiente de salinidade varia de 4 a 40%.

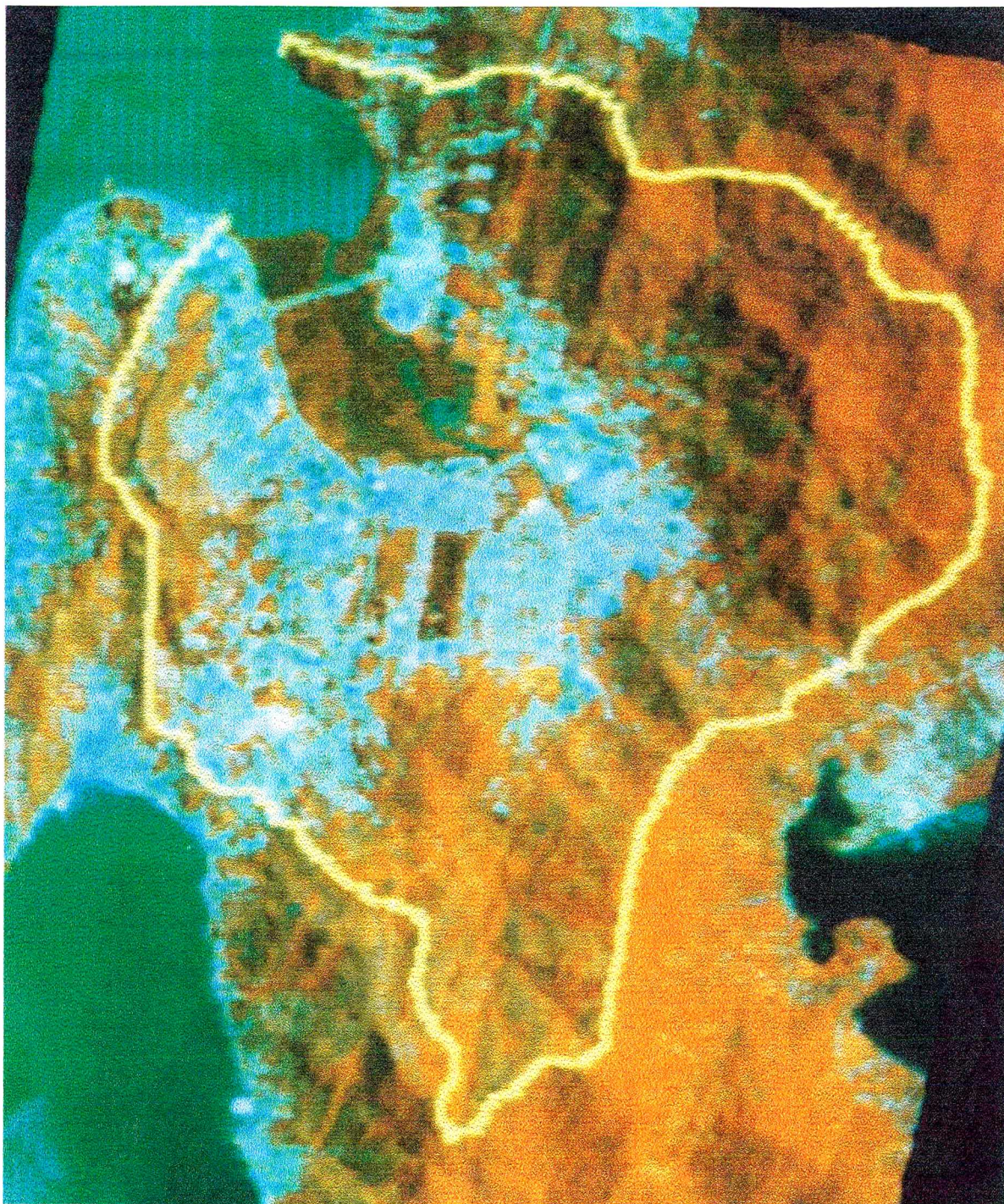
Segundo a classificação dos tipos fisiográficos de manguezal identificados por Lugo & Snedaker (1974), o manguezal do Itacorubi é do tipo bosque misto de bacia (Soriano-Sierra *et al.*, 1986).



grafia 01: Visão geral do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Temp. Mx Abs °C	Temp. Mn. Abs °C	Média Temp. Mx °C	Média Temp. Mn °C	Prec. Total (mm)	Prec. Mx 24hrs (mm)	Dias de Chuva (n °)	Umidade Relativa (%)	Evapor. Total Piche	Nebulos. (0/10)	Insolaç. (hrs)	Pressão Atmosf. (mb)	Veloci. Vento (m/s)	Direção dos Ventos	
													1ª	2ª
38,2	10	28,1	21,6	190,7	55,3	16,7	81,3	101,9	6,8	189,8	1009,6	3,5	N	NE
38,8	14,8	28,3	21,7	182,7	58	16,4	82	91,9	6,7	173,3	1010,3	3,6	N	S
36,9	10,2	27,7	21	169,7	52	15,8	82,1	95,8	6,3	185,9	1011,7	3,4	SE	N
33,3	7,7	25,6	18,8	128,8	39,8	12,9	81,9	87,5	5,9	174,8	1013	3,2	N	SE
33,5	3,3	23,4	16,5	105,7	46,2	10,2	82,5	76,7	5,5	176,8	1015,3	2,9	N	S
32	1,7	21,4	14,3	84,7	29,8	9,7	83,2	67,7	5,5	158,3	1016,3	3	N	S
32,7	1,5	20,4	13,3	81	30,3	10,3	83,5	70	5,4	166,1	1017,8	3,1	N	NE
32,8	1,3	20,7	13,9	94,9	32,6	10,6	83,2	76,6	6	158,6	1017,1	3,6	N	S
32,9	4,9	21,2	15,1	114,9	37,7	13,4	83,1	79	6,9	131,8	1015,8	3,8	N	S
32,5	7,8	22,6	16,7	128,9	37,1	14,5	81,9	93,2	7,1	148,7	1014	4,1	N	NE
34,8	9,4	24,5	18,3	130,9	47,7	14,4	80,2	101,4	6,8	173,4	1011,6	4,3	N	S
38,2	12,5	26,5	20,1	138,7	46,3	15,1	80,1	111,6	6,8	187,2	1009,9	4,1	N	S
65	64	81	82	82	62	54	78	76	81	74	72	70	20	20

Tabela 02: Parâmetros climatológicos para a ilha de Santa Catarina com base em série histórica (EPAGRI, 1999)



Fotografia 02: Delimitação da bacia de drenagem do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC (Imagem do satélite SPOT-HRV , 1990; Panitz, 1993).

O substrato do manguezal é constituído por silte-argila, sendo que os sedimentos mais finos são encontrados em locais baixos e submetidos a inundações circadiárias (Soriano-Sierra, 1993).

Com relação a flora típica, estão presentes no manguezal do Itacorubi as espécies *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* e *Spartina alterniflora*. Ocorrem também espécies de transição (restinga), como *Hibiscus tiliaceus* e *Acrostichum aureum* (Panitz, 1986).

Quanto a fauna, o manguezal do Itacorubi apresenta peixes, sendo representados principalmente pelas famílias Mugilidade (*Mugil platanus*, *M. curema*, *M. gaimardianus*) e Engraulidade (*C. edentulus*) e ainda por *Micropogonias furnieri* e *C. leiarchus*; por crustáceos decápodos, como *Penaeus paulensis*, *P. brasiliensis* e *P. schimitti*, *Ucides cordatus*, *Chasmagnatus granulata* e *Callinectes danae*; por moluscos como *Crassostrea rhizophorae*, *Mytella guyanensis*, *M. charruana*, *Neoteredo sp.*, *Littorina angulifera*, *Melampus coffeus* e *Anomalocardia brasiliensis*; e ainda por aves, como *Ajaja ajaja*, *Cosmorodius albus*, *Eudocimus ruber*, *Pandion haliaetus* e *Sterna hirundo*.

Apesar de ser considerado "Área de Preservação Permanente" pela legislação ambiental (CECCA, 1989), o manguezal do Itacorubi vem sofrendo vários impactos antrópicos e possui hoje cerca de 150 ha, menos de 60% de sua área original (Panitz, 1997). Devido à sua localização, o manguezal do Itacorubi tem sido objeto de um incorreto manejo, tanto por parte da administração pública quanto da população em geral, o que vem resultando na eliminação de grande parte de sua área para obtenção de terra para a construção de casas e rodovias. De acordo com o Plano Diretor da Grande Florianópolis, o manguezal do Itacorubi é cercado por "zonas de urbanização prioritárias" e "zonas de urbanização autorizada" (Soriano-Sierra et al., 1998).

Sua área foi sucessivamente reduzida para a construção da rodovia SC – 403, a construção de aterro sanitário (cerca de 12 ha) e para o loteamento Santa Monica. Alguns dos impactos sofridos por esse manguezal por ação antrópica, a construção de uma estação experimental de Piscicultura (5 ha), instalação de empresas, além de receber os efluentes de esgotos não tratados de toda a bacia do rio Itacorubi, que drena grandes bairros como Trindade, Pantanal, Córrego Grande, Itacorubi e Santa Monica e efluentes tóxicos dos laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina e do Hospital

Universitário (CECA 1989; Panitz, 1993). Esse manguezal ainda hoje sofre estrangulamento, devido à expansão urbana, por aterros e loteamentos (Soriano Sierra, 1997).

Visando uma política de proteção mais eficaz ao manguezal do Itacorubi, alguns trabalhos têm sido realizados em sua extensão nas últimas duas décadas. A maioria dos trabalhos, entretanto, só tratam da caracterização ecológica do ecossistema.

De acordo com Soriano-Sierra *et al.* (1986), em 1984 a área do manguezal era aproximadamente 1,62 Km² e o padrão de circulação das marés já se encontrava alterado, devido à influência antrópica através de canais e aterros. Ao lado oeste do rio Sertão, e ao lado leste do rio Itacorubi quase não ocorria circulação efetiva de água, causando a concentração de matéria orgânica dentro do ecossistema e o ressecamento do solo nessas áreas, responsável pela presença de árvores adultas mortas. Já Panitz (1993), à partir da análise de imagem obtida através do satélite SPOT-HRV em 1990, observou que o manguezal ocupava, então, uma área de 1,55km².

Entre julho de 1992 e fevereiro de 1993 Soriano-Sierra (1997), em estudo similar ao citado anteriormente, observou que extensas áreas do manguezal se encontram hoje privadas do fluxo de maré, sem que haja ocorrido elevação no nível do substrato, devido à presença de barreiras de sedimento sobre as margens dos rios, provavelmente em função da drenagem dos leitos, aprisionando as águas no leito dos rios. O resultando de tal *stress* é a defoliação e morte progressiva da vegetação natural do ecossistema, ocorrendo a substituição da flora típica por espécies de transição, levando à descaracterização do ecossistema, observada em grande extensão do manguezal, principalmente, na sua área sul. Nesse trabalho, a área do manguezal é referida como sendo igual à 1,42 km², 79% menor que sua área original e, consideravelmente menor que o valores apresentados anteriormente.

Os rios Itacorubi e Sertão têm sido canalizados em vários pontos e diversos pequenos canais foram construídos na sua parte oeste para a drenagem e expulsão da água da chuva e, eventualmente, de efluentes domésticos, para as áreas costeiras. Na zona sudeste do manguezal, uma estação de Piscicultura ocupa uma área de 5 ha do ecossistema, que ainda é atingida pelas marés. Já na zona oeste se localiza um aterro de

lixo, que ocupa cerca de 12 ha do manguezal, o que corresponde a aproximadamente 4,2 % da área do manguezal (Paniz, 1993).

O lixo do município de Florianópolis começou a ser depositado no manguezal do Itacorubi a partir de 1956. Como não foi tomado nenhum cuidado no sentido de construir-se um aterro sanitário, parte do manguezal transformou-se num depósito de lixo à céu aberto, que recebia cerca de 90 toneladas de lixo por dia (Panitz, 1986). Em 1970 a CETESB recomendou que esse depósito fosse desativado, sendo que a mesma não foi atendida e entre 1978 e 1989 procurou-se constituir um “aterro sanitário” ou “aterro de lixo”, quando o depósito já recebia 250 toneladas de lixo por dia. Sua capacidade esgotou-se em 1980, quando foi tomada mais uma parte do manguezal, ocupando uma área de 94000 m² (Queiróz, 1993). O aterro de lixo do manguezal do Itacorubi só foi definitivamente fechado em 1989 (CECA/FNMA).

Apesar de desativado, o aterro de lixo continua a emitir chorume, proveniente da degradação do lixo, que é transportado através da água para todo o ecossistema, uma vez que nem da construção nem da desativação do aterro foram tomadas medidas sanitárias adequadas para a coleta e tratamento desses efluentes

Nessa região, a presença do chorume é indicada pela alteração da coloração e do odor da água e das características do substrato, podendo ser a causa do grande número de árvores mortas observado.

Segundo Rousseaux *et al* (1989) um dos maiores problemas encontrados quando do tratamento e disposição dos resíduos sólidos é a limitação da disseminação dos metais pesados no meio ambiente, procurando reduzir os teores desses nos compostos e chorume gerados no aterro. Essa disseminação inclui contaminação dos solos e recursos hídricos, e posterior contaminação das plantas, animais e homem.

Agravando ainda mais tal quadro, o rio Sertão, que também atravessa o manguezal do Itacorubi, recebe os esgotos dos laboratórios da UFSC, além de esgotos sanitários de toda a bacia do Itacorubi, que drena os bairros Trindade, Pantanal, Córrego Grande, Itacorubi e Santa Monica.

Como resposta aos tensores antrópicos, o manguezal do Itacorubi apresenta modificações da qualidade da água para desenvolvimento da biota, ocorrência e acúmulo de poluentes químicos na água, substrato e componentes da biota, decréscimo

progressivo na biomassa e biodiversidade e redução no espaço do próprio manguezal (Panitz, 1997), alteração das fontes de energia (entrada das águas das marés e do rio) provocando não somente na diminuição da biomassa como também alterações na estrutura do ecossistema.

Através do Decreto nº 64.340 a União concedeu toda a área do manguezal à Universidade Federal de Santa Catarina, sob a forma de utilização gratuita, que o mantém como Área de Preservação Permanente, o que não tem impedido novas invasões e aterros (CECA, 1989).

5.1- Aterro de Lixo

Apesar de os resíduos sólidos urbanos serem considerados pouco poluentes, podem conter inúmeras substâncias tóxicas, particularmente, metais pesados. Um dos maiores problemas encontrados na disposição desses resíduos é o de limitar a disseminação dos metais no meio ambiente, através do chorume gerado nos aterros (Rousseaux, 1989).

A concentração de metais pesados nos aterros de lixo, ou nos aterros sanitários é função da composição desse lixo. A matéria orgânica constitui a principal fonte de metais no lixo, podendo ser responsável por até 66% do conteúdo de Ni, 70% de Cu e 48% de Pb. Os materiais plásticos são as principais fontes de Cd, contribuindo com até 77% do total. Chumbo e Cu são encontrados em grandes quantidades também nos materiais ferrosos e Pb ainda pode ser proveniente de papéis (Rousseaux, 1989; op. cit.).

A composição do lixo urbano varia muito, mesmo numa mesma região, de acordo com os hábitos da população. No lixo urbano do município de Florianópolis, a matéria orgânica constitui em média 47% dos resíduos, os plásticos 9%, papéis 25% e os materiais ferrosos 3,35% (Castilhos Jr & Silveira, 1992).

Apesar do aterro de lixo do manguezal do Itacorubi estar desativado a aproximadamente 10 anos, uma quantidade significativa de metais provenientes da degradação do lixo são encontradas em aterros fechados a 20 – 30 anos (Buschinelli, 1985), demonstrando ser essa uma fonte de longa duração, e que sua retirada do ecossistema não é economicamente viável, o que significa que o manguezal do Itacorubi

continuará por muito tempo recebendo o aporte contínuo de metais através da lixívia, mesmo que em concentrações não muito altas.

5.2- Metais no manguezal do Itacorubi

Alguns trabalhos mais recentes têm sido realizados à respeito da contaminação do manguezal do Itacorubi principalmente por metais pesados.

Em 1979, a CETESB realizou um trabalho sobre a ecologia e a influência do líquido percolado gerado pelo aterro de lixo na área do mangue do Itacorubi. Esses trabalho consta da caracterização físico química das águas de maré e da avaliação de indicadores ecológicos, através da observação da distribuição da vegetação e da população bentônica no mangue. Quando da realização do trabalho, as águas não apresentavam concentrações acima das permitidas para Hg, Cr e Fe, e discretamente acima dessas para o Mn em alguns pontos (Cetesb, 1979).

O primeiro trabalho relativo ao conteúdo metálico presente na biota do mangue foi de Panitz (1986), que entre os anos de 1981 e 1984 estudou as espécies vegetais representativas do ecossistema *S. alterniflora*, *A. schaueriana*, *L. racemosa* e *R. mangle*, com ênfase na produção da serrapilheira. Esse estudo demonstrou que a gramínea *S. alterniflora* tende a acumular uma quantidade maior de elementos metálicos em suas raízes, sendo seguidas pelos detritos. Especial importância deve ser dada à essa fração, pois, quando de sua decomposição, ela pode ser utilizada na alimentação de organismos heterótrofos, sendo reciclada e assim seu conteúdo metálico voltará a compor a biomassa. Entre as árvores, não foi identificado nenhum padrão de acumulação, apesar de as folhas de *A. schaueriana* apresentarem valores de Zn, notavelmente maiores que as outras espécies. Nesse trabalho, as plantas estudadas não apresentavam contaminação significativa por metais pesados.

No período de novembro de 1991 à outubro de 1992, Queiróz *et al* .(1994) avaliaram a presença de metais pesados nos compartimentos abióticos (sedimento e água dos rios Itacorubi e Sertão), sendo identificada a presença de Al, Cd, Fe, Ni, Cr, Hg e Pb. Os resultados indicam um decréscimo na concentração desses poluentes na direção do baixo estuário para a zona costeira. A distribuição dos metais nas amostras de

água demonstram teores mais elevados de Cd e Fe no rio Itacorubi enquanto Al e Ni foram encontrados em maiores concentrações no rio Sertão. Os sedimentos apresentaram concentrações de Fe e Al mais altas nas amostras do rio Itacorubi. Os autores sugerem que a principal fonte de contaminação por Al e Fe do ecossistema é o aterro sanitário, existindo ainda outras fontes para Cd e Ni. Comparando-se os valores encontrados com o limite permissível para águas salobras (CONAMA, 1986) observou-se valores menores para Cd e Ni, enquanto as concentrações de Al estavam próximas das permitidas e Fe as ultrapassava em todos os pontos.

Na mesma época, em estudo realizado por Sierra de Ledo *et al* (1998), foi detectada a presença Cd e Ni em componentes da biota (*Spartina alterniflora*, *Mytella guyanensis* e *Chasmagnatus granulata* e *Micropogonias furnieri* e *Mugil planatus*). Os autores concluíram que as concentrações metálicas apresentadas pelos organismos estudados não representavam risco à saúde humana, identificando ainda um padrão de distribuição onde as maiores retenções de Al, Cd e Fe é atribuída aos organismos filtradores (o molusco *Mytella guyanensis*), seguidos pela gramínea (*Spartina alterniflora*), e as maiores concentrações de Ni são atribuídas aos caranguejos (*Chasmagnatus granulata* e *Goniopsis cruentata*), apresentando baixos fatores de concentração em relação às concentrações encontradas na água.

Entre os meses de outubro de 1994 e novembro de 1995, Moraes *et al.* (1997) estudaram a distribuição das espécies de Fe em águas superficiais em função da maré em vários pontos ao longo do ecossistema, observando que quanto mais próximo do aterro sanitário maiores são os teores de Fe^{2+} , indicando que o ambiente encontra-se altamente redutor, característica que é amenizada em direção à foz.

Em 1995, os sedimentos do manguezal do Itacorubi apresentaram as maiores concentrações de Pb, As e Sn, exibindo ainda altas concentrações de Ag e Cd, em comparação com outros ecossistemas da ilha de Santa Catarina (Rivail da Silva *et al*, 1996).

Apesar de muitos estudos já terem sido realizados no manguezal do Itacorubi, pouco se sabe sobre as interações entre metais e os compartimentos do ecossistema, assim como da biodisponibilidade desses contaminantes. Nos trabalhos realizados

também não se propõe nenhuma forma de manejo para as fontes poluidoras, bem como nenhuma ação mitigadora para a contaminação já documentada.

6.- METODOLOGIA

Baseando-se em foto aérea (Fotografia 08) e mapas da área em estudo e ainda em trabalhos realizados por Soriano-Sierra *et al* (1986), Queiróz *et al.* (1993) e Silva *et al.* (1996) foram selecionadas cinco regiões a serem amostradas, escolhidas por apresentarem características distintas uma da outra, tanto com respeito ao ambiente natural, como quanto aos estressores antrópicos a que estão submetidas. São elas:

A1: localizada na foz do rio Itacorubi, após a confluência dos rios Itacorubi e Sertão. Situa-se na área em que o bosque encontra-se mais íntegro, com predominância de árvores jovens de *Avicennia schaueriana* e densidade relativamente alta e homogênea de pneumatóforos. Nessa área ocorrem grandes bancos de *Spartina alterniflora*, formando um cinturão nas margens do manguezal. O substrato se apresenta homogêneo e essa área é a primeira a ser inundada quando da maré alta.

A2: localizada próximo à ponte do rio Sertão. Recebe influência, principalmente, do despejos de esgotos sanitários, incluindo os da Universidade Federal e Santa Catarina e Hospital Universitário. O substrato se encontra alterado, apresentado coloração avermelhada e a falta de cobertura vegetal em alguns pontos. A vegetação é composta, principalmente, por espécimes de *Avicennia schaueriana* adultos e observa-se também grande número de árvores mortas e densidade de pneumatóforos relativamente baixa.

A3: localizada próximo à ponte do rio Itacorubi. Recebe influência principalmente do aterro sanitário através da circulação das marés, além de esgotos domésticos. O substrato não apresenta alteração evidente, mas pode-se notar uma quantidade significativa de árvores mortas, porém, apresenta melhor cobertura vegetal que a A2, com a presença de indivíduos, principalmente, de *Avicennia schaueriana*, em diversos estágios de desenvolvimento.

A4: localizada próximo ao aterro sanitário. É a área onde o ecossistema se encontra mais impactado, com grande número de árvores mortas e substrato bastante alterado, podendo-se notar a presença do chorume pela coloração amarelada. Apesar desse tensor, apresenta uma cobertura vegetal razoável, composta principalmente por árvores adultas, porém, de pequeno porte. Ao pé do aterro, onde foram coletadas as amostras testemunho e de chorume, observa-se a presença de espécies oportunistas, sendo a vegetação de manguezal bastante descaracterizada.

A5: localizada próximo à estação de piscicultura, acima do aterro sanitário. Apresenta substrato bastante alterado, com grande proporção de cascalho e areia. É a área que encontra a menor circulação das marés e apresenta grandes bancos de *Spartina alterniflora*. Apesar de não sofrer grande poluição química, encontra-se circundada por construções e aterros devido à instalação de uma estação de piscicultura, hoje desativada.



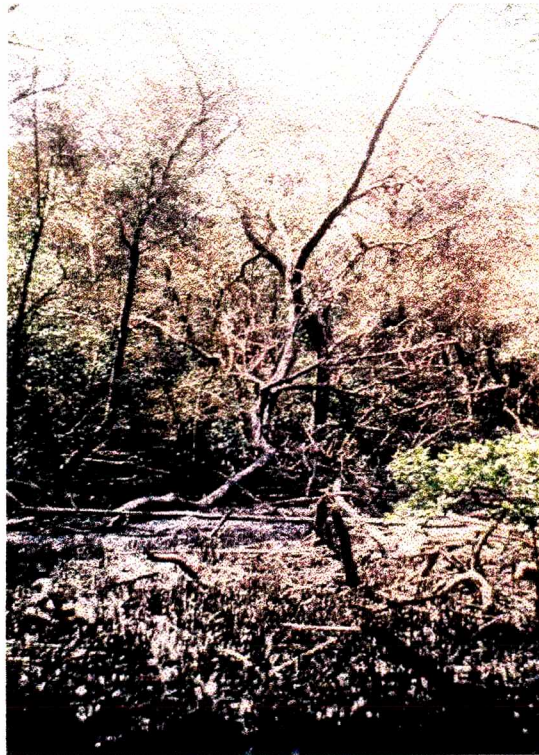
Fotografia 03: Área 1 (Foz do manguezal do Itacorubi).



Fotografia 04: Área 2 (Rio Sertão).



Fotografia 05: Área 3 (Rio Itacorubi)



Fotografia 06: Área 4 (Aterro de lixo)



Fotografia 07: Área 5 (Estação de Piscicultura)

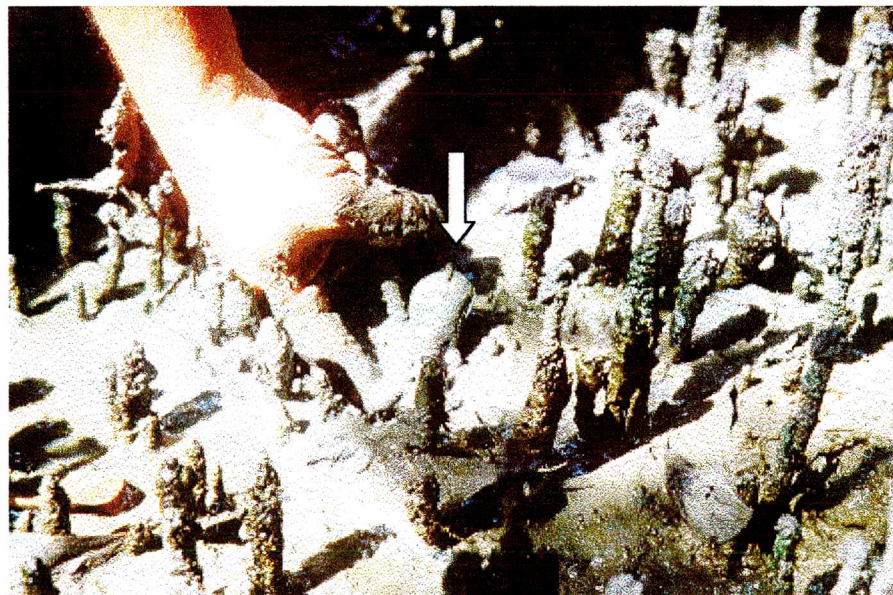


Fotografia 08: Localização das áreas de amostragem no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). Fonte: Celesc (1998).

6.1- Espécies estudadas

6.1.1- *Mytella guyanensis*

O molusco *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1819) ocorre do oeste do México até o Peru, e da Venezuela até o Brasil. Suas conchas possuem aproximadamente 70 x 33 mm, em forma de cunha, com o lado ventral quase sempre profundamente impresso. A razão comprimento/altura varia de 4 a 7. Sua cor é marrom-amarelada nas partes ventral e anterior e é encontrada afixada em lama e rochas (Rios, 1994).



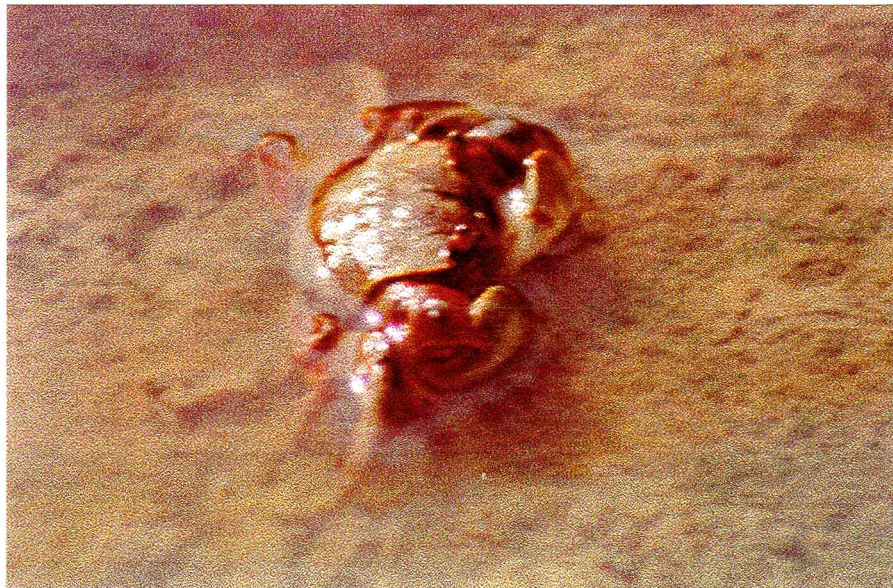
Fotografia 09: *Mytella guyanensis*.

6.1.2- *Chasmagnatus granulata*

O crustáceo *Chasmagnatus granulata* é encontrado no Atlântico Ocidental desde o Rio de Janeiro até o Rio Grande do Sul, no Brasil, e também no Uruguai e na Argentina.

Seu habitat é a desembocadura de rios e riachos, preferindo substratos lamacentos. Abre galerias de acordo com o nível da maré, e são perfeitamente adaptados à vida aérea, podendo permanecer várias horas sob pedras ou troncos.

É diagnosticado pela carapaça sub-quadrada, mais estreita entre os ângulos anteriores, com margens laterais ligeiramente sinuosas, convexa em ambas as direções, com margens ântero-laterais dirigidas para cima. Margem póstero-lateral com duas linhas



Fotografia 10: *Chasmagnatus granulata*

oblíquas de grânulos. Regiões bem marcadas, e região hepática achatada, forma arredondada e inclinada, com largura posterior quase metade da largura da carapaça e com fissura mediana longitudinal. Margem supra-orbital sinuosa. Ângulo orbital externo agudo e pouco avançado. Dois dentes laterais agudos, formados por dois chanfros rasos. Crista infra-orbital proeminente e tuberculada, assim como a crista do epístoma. Quelípodos com face externa irregular e fortemente granulada. Margem superior do mero denticulada. Ângulo interno do carpo agudo. Palma inflada no macho e com face interna granulada no meio. Um largo dente na base do dátilo (Melo, 1996).

É a espécie dos Brachiura mais abundante no manguezal do Itacorubi, sendo responsável por 32% da densidade total de caranguejos. Forma colônias nas zonas de Spartinetum e clareiras, escavando tocas de tamanho variável em função do substrato.

São comuns nas margens elevadas dos rios e canais e podem ficar expostos ao sol por várias horas. As fêmeas ovíferas predominam no verão (Olinto, 1998).

6.1.3- *Spartina alterniflora*

Seu nome popular é capim praturá. No sul do Brasil floresce de fevereiro até maio. *Spartina alterniflora* se distribui da costa do Atlântico Norte e Sul, da América e Europa.

Distingue-se de *Spartina densiflora* por ter folhas mais largas e base mais robusta, característica e exclusiva dos manguezais, com ampla e expressiva dispersão desde São Paulo até o Sul, formando *Spartinetum*.



Fotografia 11: *Spartina alterniflora*

Planta robusta pela base, rizomas compridos, 1-1,5 m de altura, folhas com bainhas glabras; lígulas curtas, ciliadas, lâminas geralmente planas, 3-25 mm de largura.

Inflorescência estreita, 1-4 dm de comprimento, espigas 3-25, cerca de 6-16 cm de comprimento, as inferiores pediceladas. Espiguetas 10-30, lanceoladas. Glumas miudamente ciliadas, a superior quase reta, arredondada e curto-mucronada, 8-14 mm de comprimento.

Espécie heliófita e seletiva halófito-higrófito, muito abundante. Forma a parte mais importante do denso cinto de 4-10 m de largura situado em frente à vegetação arbustiva e arbórea dos manguezais desenvolvendo-se nas margens mais profundas e que ficam completamente expostas apenas na maré baixa.

Constitui o elemento mais importante das manguezais para a deposição das partículas em suspensão dos rios, contribuindo decisivamente para a formação dos solos lodosos nas desembocaduras dos rios (Smith, Wasshause & Klein, 1981).

6.2- Coleta de Amostras

As coletas de material biológico (*Spartina alterniflora*, gramínea; *Chasmagnatus granulata*, crustáceo e *Mytella guyanensis*, molusco) foram realizadas entre os meses de julho e outubro de 1998. As amostras de água intersticial e sedimentos, assim como a amostra de chorume e o testemunho, foram realizadas num único período de maré baixa, no dia 21 de outubro de 1998.

6.2.1- *Mytella guyanensis* e *Chasmagnatus granulata*

Os organismos foram coletados aleatoriamente quanto ao sexo, evitando-se os indivíduos juvenis, manualmente, nas redondezas dos pontos onde foram coletados sedimento e água intersticial (Philips & Segar, 1986). Após a coleta os organismos foram lavados com água dos canais, para a retirada de sedimentos e detritos aderidos e armazenados em sacos de polietileno previamente lavados com HNO₃ 30%. Em laboratório os organismos foram lavados com água destilada e selecionou-se então 20 indivíduos de cada espécie de forma a compor uma amostra o mais homogênea possível. Os organismos tiveram o comprimento, altura, largura e peso determinados, sendo então congelados.

6.2.2- *Spartina alterniflora*

Foram coletados três indivíduos da gramínea o mais próximo possível dos pontos onde foram coletados sedimento e água intersticial. Após a coleta os organismos foram lavados com água dos canais, para a retirada de sedimentos e detritos aderidos e armazenados em sacos de polietileno previamente lavados com HNO₃ 30%. Em laboratório os organismos foram lavados com água destilada, secos ao ar e uma fração da amostra composta foi pesada.

6.2.3- Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas durante a maré baixa, em regiões diariamente inundadas pela maré. Com o auxílio de uma espátula de polietileno retirou-se a camada superficial do sedimento (0-2 cm), considerando-se que essa camada se encontrava oxidada devido ao contato com o ar, fora das condições de inundação. Com o auxílio de uma pá de polietileno coletou-se a camada sub-superficial do sedimento (0-10 cm), considerando-se essa fração mais reduzida em relação à amostra anterior. Nessa fração coletou-se ainda uma segunda amostra, nas mesmas condições, que foi preservada com 10 ml de Zn (CH₃COO)₂ 40 % m/v, para a análise de sulfetos volatilizáveis por ácido (SVA). Os sedimentos foram coletados em diferentes pontos numa mesma região a fim de se obter uma amostra composta, minimizando os efeitos de contaminação pontual. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, previamente lavados com HNO₃ 30%, retirando-se todo o ar do recipiente e resfriada (-4 °C) até a digestão (Souza e Derisio, 1977, Loring & Rantala, 1992).



Fotografia 12: Coleta da camada sub-superficial do sedimento

6.2.4- Água Intersticial

Após a coleta dos sedimentos, esperou-se o afloramento da água intersticial na trincheira aberta. Essa água foi coletada com o auxílio de seringa acoplada a uma mangueira de polietileno, sendo a primeira fração descartada. As amostras de água intersticial foram armazenadas em garrafas de polietileno escuro e opaco. Todos os materiais utilizados foram previamente lavados com HNO_3 30%. Imediatamente após a coleta, as amostras tiveram seus parâmetros físico-químicos determinados e foram então filtradas e acidificadas a pH 2, com a finalidade de preservação das mesmas (Souza e Derisio, 1977).



Fotografia 13: Trincheira utilizada na coleta de água intersticial.

6.2.5- Chorume

A amostra de chorume foi coletada ao pé do aterro de lixo, próximo à área de amostragem 4, onde observou-se seu escoamento natural, sem a necessidade da instalação de drenos. Para a coleta utilizou-se seringa acoplada a uma mangueira de

polietileno, sendo a primeira fração descartada. A amostra de chorume foi armazenada em garrafa de polietileno escuro e opaco. Todos os materiais utilizados foram previamente lavados com HNO_3 30%. Imediatamente após a coleta, a amostra teve seus parâmetros físico-químicos determinados e foi então filtrada e acidificada a pH 2, com a finalidade de preservação (Souza e Derisio, 1977).

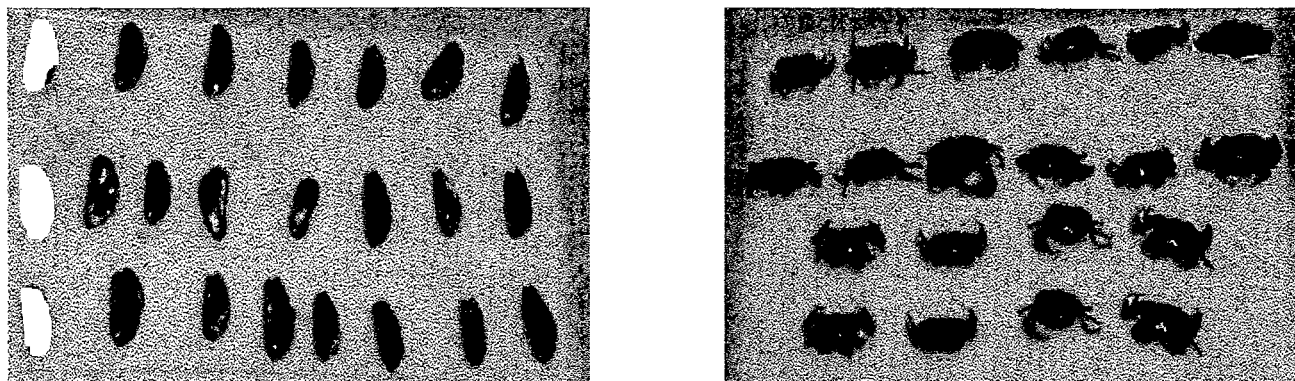
6.2.6- Testemunho

Uma amostra testemunho (*core*) de 50 cm foi coletada ao pé do aterro de lixo, próximo à área de amostragem 4, no mesmo ponto de coleta do chorume. Utilizou-se um cano de PVC, previamente lavado com HNO_3 30% e serrado ao meio na horizontal, com as partes unidas por fita adesiva, para facilitar sua abertura. Retirou-se as tampas do cano e o mesmo foi inserido manualmente no substrato, após ser totalmente introduzido a abertura superior foi fechada e o tubo retirado, fechando-se a outra extremidade. Em laboratório, o testemunho foi congelado para facilitar o corte.

6.-3 Preparo e Digestão das Amostras

6.3.1- *Mytella guyanensis* e *Chasmagnatus granulata*

Cada indivíduo teve separadas as partes moles das partes duras (concha e exoesqueleto quitinoso) que foram então secas sobre placas de vidro em estufa à temperatura de 60 °C, até peso constante. Após secas e resfriadas as amostras foram pesadas individualmente e então formou-se uma amostra composta com os 20 indivíduos, separadas as partes moles das partes duras, que foram transferidas para almofariz de porcelana e então maceradas manualmente, com exceção das conchas que foram moídas em moinho periquito com jarro de porcelana, até passarem por peneira de nylon de malha 0,840 mm.



Fotografia 14: Amostras compostas de *M. guyanensis* e *C. granulata*.

Utilizou-se 0,2 g de amostra para cada digestão. A digestão do material foi feita em tubos de ensaio Pirex, com 20 cm de altura, em bloco digestor Sarge com termostato. À cada amostra adicionou-se 3 ml de HNO_3 (bidestilado, com baixos teores de metais) concentrado, marca VETEC, que então foram aquecidas à 120 °C por 4 horas, até restar aproximadamente 1 ml de solução. Os tubos foram retirados do bloco digestor, e após o resfriamento dos mesmos adicionou-se 1 ml de H_2O_2 (superpuro) concentrado, marca VETEC. Os tubos foram então recolocados no bloco e aquecidos a 50 °C por mais uma hora (Gordon *et al.*, 1980; Dean *et al.*, 1986, Zauke *et al.*, 1992).

Após resfriamento, as amostras tiveram o volume completado para 50 ml com água ultra pura (Easy Pure RF Brantead) e foram armazenadas em frasco de polietileno opacos. Cada amostra composta foi digerida em triplicata, e para cada digestão foi feito um branco, também em triplicata. Todos os utensílios usados foram previamente lavados com HNO_3 30%.

6.3.2- *Spartina alterniflora*

As amostras de gramínea tiveram a parte aérea separada da parte subterrânea (raízes e rizomas). Formou-se então uma amostra composta de cada uma dessas partes com os 3 indivíduos coletados em cada área, que foram secas sobre placas de vidro em

estufa à temperatura de 60 °C, até peso constante. Após secas e resfriadas as amostras foram pesadas e em seguida trituradas em almofariz e peneiradas em peneira de nylon. A digestão foi realizada da mesma forma que para os animais (adaptado de Tedesco *et al.*, 1985).

6.3.3- Água e Chorume

As determinações de pH, Eh, condutividade, sólidos totais suspensos e salinidade foram realizadas usando condutivímetro Orion modelo 115, logo em seguida à coleta. Os teores de metais dissolvidos foram determinados nas amostras acidificadas (Souza e Derísio, 1977), após filtração em sistema de filtração Milipore em filtro Whatman 540, sem outro tratamento. Para as análises de Cu e Mn as amostras foram diluídas 50 vezes.

6.3.4- Sedimento

As amostras de sedimento tiveram o pH e Eh determinados em solução solo:água 1:5 (Tam *et al.*, 1995) através de pHmetro ATI-orion model 265. Foram lavadas então com água ultra pura (Easy Pure RF Brantead) para a retirada de cloretos, e a fração com granulometria menor que 0,062 mm foi separada através de peneiramento a úmido. As amostras foram então secas em capsulas de porcelana em estufa a 80 °C por 72 horas, transferidas para almofariz de porcelana e trituradas manualmente. A concentração de matéria orgânica foi determinada gravimetricamente, por perda ao fogo.

6.3.4.1- Análise Granulométrica

Aproximadamente 30 g, de cada uma das amostras, foram lavadas para a dessalinização e posteriormente secas em estufa, em uma temperatura inferior a 60°C. Em seguida procedeu-se a desagregação e o quarteamento dos sedimentos, utilizando-se

quarteador de câmaras do tipo Jones, para obtenção de uma fração do peso total, sem perder a representatividade do material em análise (Suguio, 1973).

O material foi separado em diferentes intervalos de grãos, utilizando-se os métodos da peneiramento e pipetagem, conforme Wentworth (1926, *apud* Suguio *op. cit.*), para sedimentos com diâmetro maior que 0,062mm (areias) e mais finos (silte e argila), respectivamente. Para determinação destes intervalos de classes de grãos foi adotada a escala granulométrica de Wentworth (1922), adaptado para escala ϕ , por Krumbein (1934).

A análise dos sedimentos finos foi feita pelo método indireto de decantação das partículas em meio fluído segundo a Lei de Stokes (1851, *apud* Suguio, *op.cit.*), que consiste na coleta do material lamoso diluído em água destilada numa proveta de 1000 ml, para tanto, utilizando-se de uma pipeta de 20ml, (Suguio 1973).

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Geologia (GCN/UFSC).

6.3.4.2- Determinação de Sulfetos Volatilizáveis por Ácido (SVA)

O SVA foi evoluído das amostras de sedimento através de um impinger de 30 ml, dotado de entrada vertical de gás N_2 e saída para um balão de 25 ml, contendo uma solução absorvedora constituída por 200 ml de $Zn(CH_3COO)_2$ 1M; 200 ml de $Na(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 3,75% e aproximadamente 5 ml de H_2O ultra pura (Mili-Q) (Bevilacqua, 1996). A amostra é introduzida num tubo previamente tarado, que é em seguida fechado, ao qual adiciona-se 10 ml de HCl 6M, previamente desaerado por N_2 através de uma seringa hipodérmica conectada a um tubo de silicone. Após a introdução do ácido, fecha-se o sistema com uma válvula estranguladora, depois aberta para a introdução de gás de arraste para prosseguir a extração. O sulfeto ácido volátil é então arrastado pelo gás através de um tubo capilar mergulhado um balão volumétrico com a solução absorvedora por 20 minutos.

A análise do SVA foi realizada em sistema por injeção em fluxo (FIA), com detector espectrofotômetro (FEMTO, 432). O sulfeto obtido pelo extrato, na forma de ZnS , é

acidificado com ácido clorídrico moderado, e determinado através da formação do azul de metileno, pela reação com N,N-dimetil-1,4 fenilenoamoniodicloreto (0,075% m/v, em 0,12M de HCl) e cloreto férrico (0,65%, em 0,12 M de HCl) (Mozeto *et al.*, 1989).

O módulo de sistema FIA consiste de espectrofotômetro UV/vis, bomba peristáltica e injetor comutador.

Os padrões foram preparados à partir de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, sendo que os cristais utilizados no preparo da solução mãe foram primeiramente lavados para a eliminação de sulfitos e outras impurezas, e a água (Mili-Q) utilizada previamente desaerada, através de bombeamento à vácuo sob agitação constante, para a retirada de oxigênio.

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

As análises de SVA foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (DQ/UFSCar).

6.3.4.3- Extração da Fração de Metais Potencialmente Biodisponível

Para a extração da fração biodisponível utilizou-se para cada 1 g de amostra 20 ml de HNO_3 0,1 M, (bidestilado, para determinação de metais), preparado em água ultra pura (Easy Pure RF Brantead) mantido em contato à temperatura ambiente, em erlenmeyer Pirex 50 ml de volume, tampado (Lacerda *et al.*, 1985), por 24 hrs e depois centrifugado, sendo o sobrenadante avolumado para 50 ml.

6.3.4.4- Digestão Total dos Sedimentos

A digestão das amostras para análise dos teores totais de metais foi feita em béquer de teflon utilizando-se 0,5 g amostra, à qual foi adicionado 5 ml de HNO_3 e 5 ml de HF, deixando em contato à temperatura ambiente por 12 hrs, após o que adicionou-se 2 ml de H_2O_2 e então as soluções foram mantidas à 120 °C em placa de aquecimento (Thermolyne Cimarec) até quase secura do material. Adicionou-se então mais 2 ml HNO_3 e de H_2O_2 , aquecendo-se novamente à 120 °C até quase secura, sendo o material restante solubilizado em HNO_3 10%, após resfriamento, e o volume completo para 50 ml

com água ultra pura (adaptado de Baumgarten *et al.*, 1996). Para as amostras obtidas do testemunho procedeu-se apenas à digestão total do sedimento.

6.4- Análise de Metais

As análises de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb nos compartimentos bióticos e na água intersticial e de Cd, Cu, Ni e Pb nos sedimentos foram realizadas no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA/ CTC/ UFSC). Os metais foram determinados por análise direta por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite, utilizando-se equipamento Varian SpectrAA – 640Z; com corretor de *background* Zeeman. O aparelho foi calibrado com padrões externos, solução Titrisol (MERCK) e aferido através de amostra de água sintética certificada (Standart Reference Material 1643d/ NIST).

As análises de Mn, Al e Fe foram realizadas pela Central de Análises (DQ/ UFSC) através de espectrofotometria de absorção atômica de chama.

6.5- Equipamentos Utilizados

6.5.1- Análises Físico-Químicas

- pHmetro/Ehmetro ATI Orion modelo 265
- condutivímetro Orion modelo 115

6.5.2- Análises de SVA

- espectrofotômetro FEMTO modelo 432
- bomba peristáltica ISMATEC, modelo matéria-prima 13GJ-4
- injetor comutador MICRONAL, modelo B-352

6.5.3- Preparação das Amostras

- estufa Olidef CZ
- mufla Quimis M 0205097
- bloco digestor SARGE
- placa de aquecimento Thermolyne Cimarec
- balança Shimadzu Libror AEG-120G (e=0,0001)

6.5.4- Análise de Metais

- espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite Varian SpectrAA- 640Z
- espectrofotômetro de chama Perkin Elmer

6.6- Quantificação do Impacto Ambiental

Para a estimativa do grau de comprometimento de determinado ecossistema por metais é necessário o estabelecimento de valores de concentração natural (*background*) dos elementos (Loring & Rantala, 1992; Salomons & Forstner, 1984), à qual é somada a contribuição antropogênica. Esses valores podem ser estabelecidos através de concentrações médias em sedimentos de textura equivalente, reportados na literatura; através de medidas diretas de concentrações de metais em sedimentos de regiões sabidamente não poluídas ou através de medidas diretas de concentrações de metais em sedimentos sub-superficiais, em profundidades que não apresentem possibilidade de contaminação ou atividade biológica.

A quantificação do impacto ambiental causado pela presença de metais de origem antrópica no manguezal do Itacorubi foi feita com base nas análises de sedimento e nos valores para o folhelho médio (Turekian & Wedepohl, 1961) e nos valores determinados por De Paula (1999) para o manguezal da Reserva Biológica Estadual da Praia do Sul (Ilha Grande, RJ).

Para se determinar o fator de enriquecimento dos sedimentos por metais, Al e Fe foram escolhidos como elementos conservativos, para a normalização das concentrações, visando minimizar o efeito das diferenças naturais na concentração de metais da região e dos valores *background* tabelados.

Os fatores de enriquecimento para cada metal estudado foram calculados segundo Loring & Rantala (1992) com base na média das concentrações de metais totais na fração do sedimento menor que 63 µm de diâmetro e dos valores apresentados na literatura para o folhelho médio (Turekian & Wedepohl, 1961).

Como um segundo método de avaliação, foi calculado também o índice de geoacumulação (Forstner, Ahlf & Calmano, 1993, segundo Muller, 1979). Esse índice foi calculado com base nos valores apresentados pela literatura, através da equação:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / 1,5 B_n ,$$

onde:

C_n = concentração do metal n medido em amostra superficial

B_n = concentração do metal n no folhelho médio.

O fator de 1,5 têm como função compensar variações naturais entre diferentes sedimentos.

6.7- Fator de Concentração

Para se visualizar a bioacumulação de metais nos componentes da biota, calculou-se o fator de concentração (FC) em função das concentrações encontradas na água intersticial e na fração biodisponível do sedimento. O fator de concentração constitui-se da razão entre as concentrações encontradas em compartimentos bióticos pelas concentrações encontradas em compartimentos abióticos (Reeve, 1994; Lacerda, 1998).

Nesses cálculos, foram utilizadas as concentrações de metais dissolvidos na água intersticial e as concentrações determinadas na fração potencialmente biodisponível na camada sub superficial do sedimento. Os FCs foram calculados de acordo com:

$$FC = [M^{2+}] \text{ água intersticial} / [M] \text{ biota},$$

onde $[M^{2+}]$ é a concentração do metal na água intersticial e $[M]$ é a concentração do metal no organismo em questão;

$$FC = \text{fracamente ligada} / [M_b] \text{ biota}),$$

onde $[M_s]$ é a concentração do metal na fração potencialmente biodisponível do sedimento e $[M_b]$ é a concentração do metal no organismo em questão.

7- RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1- Compartimentos Abióticos

7.1.1- Água Intersticial

A análise da água intersticial das áreas estudadas constituiu-se da determinação de suas características físico-químicas (pH, Eh, salinidade, sólidos totais dissolvidos e condutividade) e das concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb na fase dissolvida. Esses resultados são apresentados nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

O pH da água intersticial não apresentou grande variação entre as áreas amostradas. Todas as amostras apresentaram valores positivos de Eh, ainda que bastante baixos, variando de 1 mV, no rio Itacorubi (A3) a 34 mV, na foz (A1). Os valores positivos de Eh podem ser atribuídos à ocorrência de chuva, com águas mais oxidantes, anterior à amostragem e à forma de coleta das amostras de água intersticial, através da abertura de trincheiras para o afloramento da água, expondo a camada superficial à presença de oxigênio, apesar de apenas a água mais profunda ter sido coletada. Observa-se, nitidamente, a influência da ação tampão das marés, com águas bem oxigenadas e básicas, através do gradiente apresentado pelos valores de Eh, que foram maiores em direção à foz.

A maior salinidade foi registrada para a área próximo à foz (A1) (21,6 ‰) e a menor para a área próximo à estação de Piscicultura (A5; 8,5 ‰), sendo que a distribuição dos sólidos totais dissolvidos e a condutividade apresentaram o mesmo padrão (Tabela 03).

A condutividade reflete a alta concentração de sais dissolvidos, natural em águas salobras e ainda mais concentrados na água intersticial, em função da interação com os sedimentos. Pode-se notar que, da mesma forma que a salinidade, os valores de condutividade diminuíram com a distância da foz, com exceção da amostra do aterro, que recebe influência do chorume. O gradiente de salinidade observado é condizente com o gradiente natural para áreas estuarinas; à medida que se afasta da foz, diminui a salinidade e consequentemente a condutividade (Adam, 1990).

Tabela 03: Características físico-químicas da água intersticial das áreas amostradas no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Área	pH	Eh (mV)	S (‰)	STD (mg.l ⁻¹)	Cond. (mS.cm ⁻¹)
A1 Foz	6,8	34	21,6	19800	34,9
A2 Rio Sertão	6,7	8	11,5	11100	19,3
A3 Rio Itacorubi	6,9	1	16,7	15600	27,3
A4 Aterro de Lixo	6,7	11	18,0	16800	29,7
A5 Estação de Piscicultura.	6,8	9	8,5	8300	14,7

As medidas desses três parâmetros nas águas intersticiais das diferentes áreas variaram de acordo com a sequência:

$$A1 > A4 > A3 > A2 > A5$$

A água intersticial coletada na área situada próximo à foz (A1) apresentou a maior concentração de Pb ($9,49 \times 10^{-3}$ mg. l⁻¹), seguida pela área localizada próximo ao aterro de lixo (A4) ($6,88 \times 10^{-3}$ mg. l⁻¹). Na área de amostragem próxima ao rio Itacorubi (A3) foram encontradas as maiores concentrações de Cd ($2,18 \times 10^{-3}$ mg.l⁻¹) e Mn (2,28 mg.l⁻¹); as maiores concentrações de Ni ($7,14 \times 10^{-2}$ mg. l⁻¹) e Cu ($4,07 \times 10^{-3}$ mg.l⁻¹) foram encontradas nas áreas localizadas próximo ao aterro de lixo (A4) e à estação de Piscicultura (A5), respectivamente (Tabela 04).

As menores concentrações de Cd ($2,99 \times 10^{-4}$ mg.l⁻¹), Cu ($3,05 \times 10^{-2}$ mg.l⁻¹) e Mn ($1,90 \times 10^{-2}$ mg.l⁻¹) foram encontradas na água intersticial da área próxima à foz (A1). A estação de Piscicultura (A5) apresentou a menor concentração de Ni ($2,72 \times 10^{-2}$ mg. l⁻¹) e o rio Sertão (A2) as menores para Pb ($3,53 \times 10^{-3}$ mg. l⁻¹).

Comparando-se os resultados obtidos na análises de metais dissolvidos nas águas intersticiais do mangue do Itacorubi com os limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução nº 20/1986; CONAMA, 1986) para esses metais em águas salobras, observa-se que Cd está abaixo do limite ($1 \times 10^{-3} \text{ mg.l}^{-1}$) apenas na amostra da foz (A1), sendo a área próxima ao rio Itacorubi (A3) a mais contaminada, com concentração 2 vezes superior ($2,18 \times 10^{-3} \text{ mg.l}^{-1}$) ao máximo permitido.

Para Cu e Ni, todas as amostras estudadas apresentaram concentrações superiores ao limite estabelecido pelo CONAMA para águas salobras (2×10^{-2} e $2,5 \times 10^{-2} \text{ mg.l}^{-1}$, respectivamente). A água intersticial da estação de Piscicultura (A5) apresentou o maior enriquecimento para Cu (20 vezes) em relação a esse limite, seguida pelas áreas próximas aos rios Sertão (A2) e Itacorubi (A3) (aproximadamente 17 vezes). Apenas a água intersticial da estação de Piscicultura (A5) apresentou concentrações de Ni próximas ao limite estabelecido, enquanto a água intersticial do rio Itacorubi (A3) mostrou-se enriquecida em quase 2 vezes em relação a esse valor ($4,37 \times 10^{-2} \text{ mg.l}^{-1}$) e as amostras da foz (A1), Sertão (A2) e do aterro de lixo (A4) em aproximadamente 3 vezes ($6,76 \times 10^{-2}$; $6,66 \times 10^{-2}$ e $7,14 \times 10^{-2} \text{ mg.l}^{-1}$, respectivamente).

Apenas a amostra da foz (A1) apresentou concentrações abaixo do limite para Mn ($0,1 \text{ mg.l}^{-1}$), sendo observados valores muito altos próximo ao rio Itacorubi (A3) e ao aterro de lixo (A4) ($2,28$ e $1,94 \text{ mg.l}^{-1}$, respectivamente), aproximadamente 20 vezes maiores que o limite estabelecido pelo CONAMA. Para Pb, todas as amostras estiveram abaixo desse limite ($3 \times 10^{-2} \text{ mg.l}^{-1}$).

As altas concentrações de metais dissolvidos observadas nas amostras de água intersticial quando comparadas com os limites propostos pelo CONAMA (Res. nº 20; 1986) para água salobra se devem ao enriquecimento natural dessas águas devido às trocas com o sedimento. A degradação microbiana da matéria orgânica causa a depleção do oxigênio no solo e os microorganismos passam a utilizar fontes de elétrons alternativas. A redução desses compostos libera íons inorgânicos tanto co-precipitados, quanto sorvidos para as águas intersticiais. A formação de complexos metalorgânicos também pode reter os metais nas águas intersticiais (Williams, Bubb & Lester, 1994).

Tabela 04: Concentrações médias de metais dissolvidos na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) (mg.l^{-1}). Entre parênteses está o desvio padrão.

Área	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
	(mg. l ⁻¹)				
A1	$2,99 \times 10^{-4}$	$3,05 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-2}$	$6,76 \times 10^{-2}$	$9,49 \times 10^{-3}$
Foz	$\pm 5,98 \times 10^{-6}$	$\pm 2,7 \times 10^{-3}$	$\pm 1,14 \times 10^{-2}$	$\pm 5,41 \times 10^{-3}$	$\pm 1,9 \times 10^{-3}$
A2	$1,23 \times 10^{-3}$	$9,60 \times 10^{-2}$	$5,46 \times 10^{-1}$	$6,66 \times 10^{-2}$	$3,53 \times 10^{-3}$
Rio Sertão	$\pm 2,9 \times 10^{-5}$	$\pm 1,06 \times 10^{-2}$	$\pm 1,64 \times 10^{-2}$	$\pm 3,9 \times 10^{-2}$	$\pm 3,53 \times 10^{-4}$
A3	$2,18 \times 10^{-3}$	$3,39 \times 10^{-1}$	2,28	$4,37 \times 10^{-1}$	$5,86 \times 10^{-3}$
Rio Itacorubi	$\pm 6,54 \times 10^{-5}$	$\pm 2,4 \times 10^{-2}$	$\pm 9,12 \times 10^{-2}$	$\pm 1,14 \times 10^{-2}$	$\pm 4,69 \times 10^{-5}$
A4	$1,24 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-1}$	1,94	$7,14 \times 10^{-2}$	$6,88 \times 10^{-3}$
Aterro de Lixo	$\pm 7,44 \times 10^{-5}$	$\pm 3,24 \times 10^{-3}$	$\pm 0,58$	$\pm 1,2 \times 10^{-2}$	$\pm 1,58 \times 10^{-3}$
A5	$1,09 \times 10^{-3}$	$3,96 \times 10^{-1}$	$4,63 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-2}$	$4,07 \times 10^{-3}$
Estação de Piscicultura	$\pm 3,6 \times 10^{-5}$	$\pm (2,38 \times 10^{-2})$	$\pm 1,8 \times 10^{-2}$	$\pm 2,72 \times 10^{-3}$	$\pm 6,105 \times 10^{-4}$
Concentração Limite (CONAMA, res n° 20/1986)	1×10^{-3}	2×10^{-2}	1×10^{-1}	$2,5 \times 10^{-2}$	3×10^{-2}

Analisando-se as correlações encontradas entre os parâmetros analisados na água intersticial, observou-se que todos os metais apresentam alguma relação com o pH, que é provavelmente o fator de influência mais importante na adsorção de metais em partículas orgânicas, apesar deste não ter apresentado grande variação entre as áreas estudadas. O pH parece ser o principal determinante da concentração dos metais dissolvidos estudados na água intersticial, provavelmente, devido à remobilização dos metais do sedimento, enquanto o Eh mostrou influência apenas sobre Cd e Pb. A concentração de Pb mostrou ser também influenciada pela salinidade, condutividade e concentração de sólidos dissolvidos.

Cádmio apresentou o maior coeficiente de correlação positivo ($r = 0,969$) com o pH, podendo ocorrer considerável liberação de Cd para formas móveis em pH próximo de neutro à moderadamente ácido. Chumbo apresentou a mais forte correlação negativa ($r = -0,839$), podendo estar ocorrendo a formação de hidróxi-carbonatos ou complexos orgânicos, solúveis a pH mais ácido (Salomons & Forstner, 1994).

Em relação ao Eh, Cd mostrou uma forte correlação negativa ($r = -0,914$, $p < 0,05$), sugerindo a precipitação desses metal com valores menores de Eh, enquanto Pb foi o único metal a correlacionar-se positivamente ($r = 0,817$), sugerindo mecanismo contrário. Os outros metais apresentaram correlações menos significativas.

Chumbo apresentou as mais fortes correlações com a salinidade ($r = 0,944$, $p < 0,05$), a condutividade ($r = 0,941$, $p < 0,05$) e a concentração de sólidos totais dissolvidos ($r = 0,941$, $p < 0,05$), possivelmente, devido a remobilização desse metal do sedimento para a água intersticial com a proximidade da foz. Cobre e Mn não apresentaram correlação significativa com esses parâmetros.

Todas as regressões lineares calculadas estão apresentadas no Anexo 2.

As águas intersticiais constituem um fator de enorme importância no ciclo geoquímico de metais, devido às interações com os sedimentos e com a coluna d'água. As alterações nas características físico-químicas do ambiente podem causar a remobilização dos metais imobilizados no sedimento para as águas intersticiais, que por sua vez pode transportá-los para as águas superficiais (Salomons & Forstner, 1984). Muitas vezes, porém, os dados reportados pela literatura à respeito do comportamento de metais traço em águas intersticiais são contraditórios, dificultando o entendimento dos processos envolvidos.

7.1.2- Sedimento

7.1.2.1- Caracterização dos sedimentos

Os valores de pH, Eh e sulfeto volatilizável por ácido (SVA) obtidos para o sedimento das áreas amostradas estão apresentados na Tabela 05.

Os valores de pH apresentaram-se bastante parecidos entre si para todas as amostras. O sedimento coletado na área próxima ao rio Sertão (A2) apresentou o menor pH (6,5), seguido pelo sedimento do aterro (A4; 6,8) e o pH mais básico foi determinado para a foz (A1; 7,6). Os menores valores de pH foram determinados em áreas que apresentam menor intensidade de circulação de água de maré (A2, A4) segundo Soriano-Sierra (1997). Apesar de a estação de Piscicultura (A5) estar localizada relativamente

longe da foz e, portanto, receber menor influência das marés, o sedimento coletado nessa área apresentou pH mais alto que outras áreas mais próximas da zona costeira, o que pode ser devido à ausência de vegetação no ponto de coleta do sedimento, como observado por Lacerda *et al.* (1993) nas águas intersticiais de planície de maré, em estudo sobre a influência da vegetação sobre as características do sedimento em manguezal da Baía de Sepetiba. A vegetação pode influenciar o pH do sedimento devido à decomposição da matéria orgânica, que libera ácidos húmicos (Panitz, 1992; 1997)

Essa área (estação de Piscicultura, A5) apresentou o sedimento mais reduzido, com o Eh mais negativo (-98 mV), o que pode ser explicado da mesma forma que para o pH. A amostra de sedimento coletada próximo ao aterro de lixo (A4) apresentou o sedimento menos reduzido (-5 mV). De forma geral, os sedimentos estudados apresentaram-se menos reduzidos que o esperado para sedimentos de manguezal, o que pode ser devido à coleta no pico da maré baixa, após um tempo de exposição ao ar relativamente grande.

Nos sedimentos da foz (A1) e do rio Itacorubi (A3) foram encontrados concentrações baixas de SVA (0,231 e 0,116 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e os sedimentos do rio Sertão (A2) e do aterro de lixo (A4) apresentaram concentrações intermediárias (3,832 e 1,247 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente) e a maior concentração de SVA foi encontrada na estação de Piscicultura (14,405 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (Tabela 05).

Apesar dos valores de Eh e SVA determinados para os sedimentos estarem correlacionados entre si ($r = -0,843$) foram determinadas altas concentrações de SVA para os sedimentos do Rio Sertão (A2) e do aterro de lixo (A4), onde o Eh determinado é negativo, porém, mais alto que em áreas com menor concentração de SVA. A alta concentração de SVA encontrada no sedimento da estação de Piscicultura condiz com o Eh negativo apresentado pela amostra, além do que essa amostra foi coletada em áreas com ausência de vegetação, o que está de acordo com Lacerda *et al.* (1993), que encontraram maiores conteúdos de HS^- nas águas intersticiais de áreas não vegetadas.

De forma geral, as maiores concentrações de SVA (A2, A4 e A5) foram determinadas em áreas com restrita circulação de maré. Com a privação da circulação das marés, ocorre déficit de oxigênio e o aumento da produção de H_2S (Soriano-Sierra, 1997), levando à maiores concentrações de SVA.

Os teores de umidade determinados foram semelhantes nas amostras da foz (A1; 52,14%), rio Sertão (A2; 52,30%), rio Itacorubi (A3; 60,90 %) e no aterro de lixo (A4; 51,45%), porém, muito mais baixo na estação de Piscicultura (A5; 21,46 %). Os altos teores de umidade refletem a capacidade de campo dos sedimento de manguezal, que podem absorver até 3 vezes o seu volume em água, sendo compostos por até 80% de poros (De Laune *et al.*, 1994).

Tabela 05: Valores de pH, Eh e concentrações de SVA para amostras de sedimento para as áreas amostradas no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Área	pH	Eh (mV)	Umidade (%)	SVA ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
A1 Foz	7,6	-40	52,14	0,231
A2 Rio Sertão	6,5	12	52,30	3,832
A3 Rio Itacorubi	7,5	-28	60,90	0,116
A4 Aterro de Lixo	6,8	-5	51,45	1,247
A5 Estação de Piscicultura	7,2	-98	21,46	14,405

Em relação à distribuição granulométrica, apenas a amostra correspondente à estação de Piscicultura (A5) apresentou grãos de cascalho e areia (4,53 e 55,58 %, respectivamente). Todas as outras amostras apresentaram 100% de grãos menores que 63 μm . O sedimento da foz (A1) apresentou o maior teor de argilas (42,16 %) e o sedimento coletado próximo ao Itacorubi (A3) o menor (9,51 %) (Tabela 06).

O sedimento da estação de Piscicultura apresentou-se alterado quando á distribuição granulométrica, com teores de cascalho e areia maiores do que os

comumente encontrados em sedimentos de manguezal, provavelmente devido ao aterro da área adjacente ao ponto de coleta do sedimento, para a construção da estação.

Tabela 06: Análise de distribuição de tamanho de grão (d= diâmetro da partícula).

Área	Cascalho (%) (d 4000-2000µm)	Areia (%) (d 2000-62,5 µm)	Silte (%) (d 62,5-2 µm)	Argila (%) (d <2 µm)	Classificação Textural (Shepard)
A1 Foz	0	0	57,84	42,16	Lama
A2 Rio Sertão	0	0	88,2	11,8	Lama
A3 Rio Itacorubi	0	0	90,49	9,51	Lama
A4 Aterro de Lixo	0	0	69,54	30,46	Lama
A5 Estação de Piscicultura	4,53	55,58	26,23	13,84	Areia com lama

Os sedimentos de manguezal são, geologicamente, muito jovens; áreas de acresção com zonas de rápida deposição, devido à precipitação de substâncias dissolvidas na água, sedimentos fluviais e sais marinhos, que floculam com o aumento de pH, sendo caracterizados pela predominância de partículas finas (Tam *et al.*, 1995). Como a estação de Piscicultura é a área estudada mais afastada do mar, é natural que a ocorrência desse mecanismo seja menos eficiente, sendo a deposição de sedimentos provenientes do rio, de granulometria mais grosseira, predominante. O mesmo justifica a alta fração de finos próximo à foz.

Metais traço não se encontram distribuídos homogeneamente nos diferentes tamanhos de grãos do sedimento e grandes diferenças podem ser encontradas em amostras de sedimento de uma mesma localidade. A fração de granulometria mais fina, constituído, principalmente, de minerais argilosos, apresenta concentrações mais altas de metais que as frações mais grosseiras. Nas frações silte e areia fina as concentrações de

metais geralmente diminuem devido à predominância de componentes de quartzo, com baixos teores de metais.

Os sedimentos finos oferecem ainda uma superfície propícia a adsorção de metais e outros poluentes, e auxiliam na manutenção das condições redutoras do sedimento, pois permite o acúmulo de água nos poros.

Os maiores teores de matéria orgânica foram encontrados nas amostras superficial do rio Itacorubi (A3) (16,4 %) e subsuperficial do aterro de lixo (A4) (14,7 %), e o menor (7,8 %) na amostra de sedimento superficial do rio Sertão (A2). As amostras não apresentaram nenhum padrão de distribuição da matéria orgânica entre a camada superficial, mais oxidada e a camada subsuperficial, mais reduzida. A principal fonte de matéria orgânica para o ecossistema é a alta produção interna de serrapilheira (Panitz, 1997), porém Soriano-Sierra *et al.* (1998) propõe que o manguezal do Itacorubi atue como importador da matéria orgânica da baía Norte adjacente, sendo essa uma fonte complementar de matéria orgânica para o ecossistema. Os menores teores de matéria orgânica na camada superficial do sedimento foram encontrados nas áreas próximas ao rio Sertão (A2) e à estação de Piscicultura (A5), que apresentam restrita circulação de maré e, conseqüentemente, podem ter a influência desse fonte complementar minimizada.

O maior teor de carbonato foi encontrado na amostra inferior (2-10 cm) do sedimento do aterro de lixo (6,5 %) e pode ser resultado da decomposição do lixo; os menores teores foram encontrados nas duas camadas de sedimento do rio Itacorubi (2,9 e 2,8 %). A foz apresentou teores de carbonatos totais relativamente altos, indicando a influência da água salgada, mais básica, sobre a precipitação desses minerais. O sedimento próximo ao rio Sertão também apresentou teores de carbonatos altos (Tabela 07). Os carbonatos podem ser formados pela mineralização da matéria orgânica, e a precipitação desses minerais é encorajada pelo pH básico e pela presença de cátions de origem marinha.

Tabela 07: Teores médios de matéria orgânica e carbonato para as amostras de sedimento analisadas. PF: perda ao fogo (% m/m).

Área	Profundidade (cm)	Matéria orgânica (%) (PF 550 °C)	Carbonato (%) (PF 1000 °C)
A1	0-2 cm	11,9	3,6
Foz	2-10 cm	11,2	4,4
A2	0-2 cm	7,8	4,7
Rio Sertão	2-10 cm	12,0	4,0
A3	0-2 cm	16,4	2,9
Rio Itacorubi	2-10 cm	10,4	2,8
A4	0-2 cm	12,4	2,9
Aterro de Lixo	2-10 cm	14,7	6,5
A5	0-2 cm	9,6	2,9
Estação de Piscicultura	2-10 cm	12,9	3,6

7.1.2.2- Metais nos sedimentos

As concentrações de metais totais determinadas nas amostras do mangue do Itacorubi estão apresentadas na tabela 08.

Cádmio

Nas análises do conteúdo total de metais nos sedimentos, a área próxima à foz (A1) apresentou a maior concentração de Cd na camada sub-superficial (2-10 cm) de sedimento ($2,41 \mu\text{g.g}^{-1}$). O aumento na concentração de cloretos, em função da salinidade, estimula a formação de cloro-complexos, especialmente para Cd (Lacerda, 1998). A maior concentração na camada superficial ($1,6 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi encontrada no aterro (A4). Segundo Rousseaux *et al.* (1989), a principal fonte de Cd nos resíduos urbanos brasileiros é constituída por materiais plásticos, seguida pela matéria orgânica. O manguezal do Itacorubi apresentou sedimentos enriquecidos por Cd em todas as áreas amostradas, em até 12 vezes o valor médio para sedimentos ($0,17 \mu\text{g.g}^{-1}$, Bowen, 1979; apud Salomons & Forstner, 1984). As maiores concentrações de Cd foram determinadas na camada inferior e mais reduzida do sedimento e pode-se observar uma diminuição nas concentrações da

estação de Piscicultura em direção à área costeira. Entretanto, o sedimento coletado próximo à foz apresenta concentrações mais altas desse metal, sugerindo o aporte através da maré, tendo a Baía entre a ilha de Santa Catarina e o continente como fonte.

Resultados semelhantes foram apresentados por *Queiróz et al.* (1998), que encontraram altas concentrações de Cd na fase sólida no alto estuário do manguezal do Itacorubi.

Cobre

As maiores concentrações de Cu também foram encontradas nas amostras da foz (A1; 179,9 e 156,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, nas camadas superficial e sub-superficial, respectivamente) e as menores na área próxima ao rio Sertão (A2; 38,7 e 47,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$, nas camadas superficial e sub-superficial, respectivamente). As amostras estudadas apresentaram valores de Cu até 3,6 vezes superiores (A1, A4) aos valores médios para a crosta terrestre (50 $\mu\text{g.g}^{-1}$; Bowen, 1979, apud Salomons & Forstner, 1984).

Cobre apresentou distribuição parecida à de Cd entre as áreas estudadas, sendo encontradas baixas concentrações na estação de Piscicultura. A área próxima ao aterro de lixo apresentou concentrações bastante altas, que foram diminuindo em direção à foz, onde foi determinado novamente altas concentrações, da mesma forma que observado para Cd.

O aterro de lixo parece ser uma fonte significativa de Cu interna ao manguezal; as principais fontes de Cu em aterros sanitários são a matéria orgânica e materiais ferrosos (Rousseaux *et al.*, 1989).

Nos ecossistemas costeiros, as tintas anti-incrustantes usadas nas embarcações são uma fonte considerável de Cu (Hall Jr & Anderson, 1999). A baía Norte adjacente apresenta um considerável fluxo de barcos de pequeno porte, principalmente, de pescadores artesanais, que comumente utilizam tintas de qualidade inferior, que podem ser facilmente lixiviadas pela água do mar. Nos ecossistemas terrestres, os pesticidas inorgânicos, principalmente fungicidas, também constituem uma fonte considerável de Cu (Fredman, 1995). A baía Norte adjacente ao manguezal do Itacorubi compreende a foz do

rio Cubatão, em cujas margens a agricultura é bastante desenvolvida e o uso de grandes doses de pesticidas é conhecido.

A foz constitui um ambiente favorável à sedimentação, e o manguezal do Itacorubi parece atuar como importador tanto de matéria inorgânica como orgânica (Soriano-Sierra *et al.*, 1998), podendo a baía Norte adjacente se comportar como fonte de metais para o manguezal, além de proporcionar condições para imobilização dessas partículas.

A alta correlação encontrada entre as concentrações de Cu e o teor de argilas (42,16 % para a foz e 30,46 % para o aterro) no sedimento ($r = 0,918$; $p < 0,05$) sugere a retenção desse metal nessa fração do sedimento.

Apesar de os valores de Cu determinados nas áreas próximas à foz (A1) e ao aterro de lixo (A4) serem muito mais altos que os apresentados para sedimentos de outros manguezais, eles estão de acordo com os apresentados por Seidemann (1991) para o estuário de Jamaica Bay (Nova York), ($1,4 - 450 \mu\text{g.g}^{-1}$) uma área urbana também contaminada por aterros sanitários e esgotos. Esse autor também apresenta associação entre os altos valores de Cu e a fração de sedimentos finos, que estariam concentrando-se nas áreas do estuário que permitem sua deposição, como na zona entre-marés, onde valores altos foram encontrados. De acordo com Salomons & Forstner (1984), a fração de sedimentos finos é o maior responsável pela adsorção de Cu em sedimentos orgânicos.

Manganês

Dentre as amostras estudadas, a amostra superficial coletada próximo ao aterro (A4) apresentou a maior concentração de Mn ($812,77 \mu\text{g.g}^{-1}$) e a amostra coletada próximo ao rio Sertão (A2) apresentou a menor (camada inferior, $175,44 \mu\text{g.g}^{-1}$). Manganês apresentou correlação linear com as concentrações de Cu e Ni ($r = 0,842$ e $r = 0,841$, respectivamente), podendo influenciar a deposição desses metais. Óxidos de Mn constituem significativos depósitos de metais traço através de efeitos de sorção e co-precipitação, pois as partículas em solução sempre estão recobertas por oxi-hidróxidos de Fe e Mn, que possuem grande habilidade de remover metais traço das soluções (Salomons & Forstner, 1984), através de adsorção.

O teor de sedimentos com granulometria menor que 2,0 μm também mostrou correlacionar-se com as concentrações de Mn ($r = 0,844$), explicando as concentrações relativamente altas encontradas próximo à foz.

Níquel

O sedimento da área próxima ao aterro de lixo (A4) apresentou as concentrações mais altas de Ni ($76,46 \mu\text{g.g}^{-1}$, na camada superficial). O Ni contido no lixo urbano brasileiro é devido, principalmente, à matéria orgânica e materiais plásticos (Rousseaux *et al.*, 1989). A matéria orgânica é responsável por 47,3 % e plásticos por 9% do lixo urbano de Florianópolis (Castilhos Jr & Silveira, 1992), podendo atuar como importantes fontes de Ni para a lixívia e, subseqüentemente, para o manguezal.

A menor concentração desse metal foi determinada para o sedimento do rio Sertão (A2; $16,32 \mu\text{g.g}^{-1}$, na camada inferior), porém, as concentrações determinadas entre essa e as outras áreas, com exceção do aterro de lixo, não variaram muito.

Ni apresentou correlação linear com o teor de argilas ($r = 0,811$) e com a concentração de Mn ($r = 0,841$), o que sugere que a sua imobilização se dá principalmente pela adsorção em partículas finas e pela co-precipitação em óxidos de Mn.

Chumbo

Chumbo não foi detectado na amostra superficial da estação de Piscicultura (A5) e o maior conteúdo desse metal foi encontrado no sedimento do aterro ($170,6$, na camada inferior). A foz (A1) e a estação de Piscicultura (A5) ($17,4$ e $18,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb, respectivamente) foram as únicas áreas amostradas que não apresentaram concentrações de Pb maiores que as propostas para sedimentos por Bowen ($19 \mu\text{g.g}^{-1}$). As análises de Pb total no sedimento indicam o aterro de lixo como a principal fonte desse metal, sendo essa a área que apresenta contaminação mais expressiva para esse metal, 9 vezes maior que o proposto, observando-se um decréscimo nas concentrações com a proximidade da foz.

O Pb presente no aterro de lixo é devido principalmente aos materiais ferrosos e à matéria orgânica (Rousseaux *et al.*, 1989), que representam respectivamente 47,3 e 3,35 % do lixo urbano de Florianópolis (Castilhos Jr & Silveira, 1992). Outras fontes consideráveis são a gasolina, que hoje já não apresenta mais Pb-tetraetila e pesticidas inorgânicos (Freedman, 1995).

Ferro e Alumínio

Alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre e Fe é abundante nas formações graníticas e basálticas (Salomons & Forstner, 1984), predominantes na ilha de Santa Catarina. As concentrações de Fe e Al não apresentaram enriquecimento em relação às concentrações propostas por Bowen (1966) para a crosta terrestre ou por Turekian & Wedephol (1961) para o folhelho médio, podendo ser considerados elementos conservativos no ecossistema, podendo ser consideradas de origem natural.

Ferro apresentou valores parecidos em todas as amostras estudadas (3,39 – 4,68%), com a ocorrência das maiores concentrações junto aos maiores bancos de *Spartina* (A1 e A5). As alterações nas características físico-químicas do substrato, como pH e Eh, pela atividade da rizosfera dessa gramínea podem contribuir para o acúmulo de Fe, pela formação de oxi-hidróxicos, que ficam retidos próximos às raízes (Adam, 1990).

Ferro pode ainda influenciar a deposição de outros metais, através da adsorção desses em oxi-hidróxidos de Fe e polissulfetos metálicos, ou ainda em complexos com a matéria orgânica (Salomons & Forstner, 1984).

A menor concentração de Al foi detectada na amostra da Foz (A1) (2,8%, na camada inferior), e a maior na amostra coletada próximo ao aterro (9,15%).

O Al é um importante constituinte dos minerais argilosos, influenciando a adsorção de outros metais nessas partículas, através de forças eletrostáticas fracas, além de ser o principal constituinte dos argilo-minerais de origem marinha.

Comparando-se os valores determinados nesse trabalho com os apresentados por Queiróz *et al.* (1994), estudando a área em 1992, observa-se um enriquecimento de 1,8 vezes para Cd e 8,7 vezes para Ni atualmente. Em relação aos dados de 1995 (Silva *et al.*,

Tabela 08: Concentrações médias e desvios padrão dos metais totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco) nas amostras de sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Área	Profundidade (cm)	Cd	Cu	Mn	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb	Fe	Al
A1	(0-2)	0,22 $\pm 0,04$	$1,80 \times 10^2$ $\pm 23,01$	$7,97 \times 10^2$ $\pm 25,02$	32,5 $\pm 3,3$	17,4 $\pm 3,24$	$4,39 \times 10^4$ $\pm 0,03 \times 10^4$	$7,06 \times 10^4$ $\pm 0,78 \times 10^4$
Foz	(2-10)	2,41 $\pm 0,12$	$1,57 \times 10^2$ $\pm 13,89$	$3,90 \times 10^2$ $\pm 13,24$	55,0 $\pm 2,7$	19,2 $\pm 1,3$	$3,71 \times 10^4$ $\pm 0,06 \times 10^4$	$2,80 \times 10^4$ $\pm 0,47 \times 10^4$
A2	(0-2)	0,32 $\pm 0,04$	38,7 $\pm 1,23$	$3,59 \times 10^2$ $\pm 11,07$	25,6 $\pm 4,31$	33,8 $\pm 1,56$	$3,77 \times 10^4$ $\pm 0,09 \times 10^4$	$8,75 \times 10^4$ $\pm 0,26 \times 10^4$
Rio Sertão	(2-10)	nd	46,98 $\pm 2,4$	$1,75 \times 10^2$ $\pm 13,34$	16,3 $\pm 0,87$	11,9 $\pm 0,21$	$3,39 \times 10^4$ $\pm 0,07 \times 10^4$	$3,74 \times 10^4$ $\pm 1,47 \times 10^4$
A3	(0-2)	0,32 $\pm 0,01$	60,3 $\pm 5,86$	$5,58 \times 10^2$ $\pm 49,61$	25,3 $\pm 2,51$	63,6 $\pm 4,72$	$3,60 \times 10^4$ $\pm 0,09 \times 10^4$	$7,37 \times 10^4$ $\pm 1,08 \times 10^4$
Rio Itacorubi	(2-10)	0,29 $\pm 0,01$	83,8 $\pm 4,21$	$3,19 \times 10^2$ $\pm 8,33$	19,4 $\pm 0,92$	41,7 $\pm 2,53$	$3,65 \times 10^4$ $\pm 0,07 \times 10^4$	$6,78 \times 10^4$ $\pm 0,17 \times 10^4$
A4	(0-2)	1,61 $\pm 0,06$	$1,05 \times 10^2$ $\pm 13,2$	$8,13 \times 10^2$ $\pm 21,18$	76,5 $\pm 8,41$	53,4 $\pm 4,71$	$4,51 \times 10^4$ $\pm 0,1 \times 10^4$	$9,15 \times 10^4$ $\pm 0,33 \times 10^4$
Aterro de Lixo	(2-10)	1,71 $\pm 0,07$	78,8 $\pm 5,49$	$3,43 \times 10^2$ $\pm 15,99$	34,9 $\pm 1,96$	$1,71 \times 10^2$ $\pm 12,54$	$3,18 \times 10^4$ $\pm 0,17 \times 10^4$	$8,7 \times 10^4$ $\pm 0,16 \times 10^4$
A5	(0-2)	nd	48,9 $\pm 2,31$	$3,18 \times 10^2$ $\pm 5,0$	43,9 $\pm 3,61$	nd	$4,68 \times 10^4$ $\pm 0,1 \times 10^4$	$7,25 \times 10^4$ $\pm 0,14 \times 10^4$
Estação de Piscicultura	(2-10)	2,04 $\pm 0,12$	55,9 $\pm 4,26$	$4,26 \times 10^2$ $\pm 25,3$	19,3 $\pm 1,14$	18,9 $\pm 2,11$	$4,54 \times 10^4$ $\pm 0,01 \times 10^4$	$8,54 \times 10^4$ $\pm 0,45 \times 10^4$

nd: não detectado

1996), os valores atuais apresentam um aumento de 11 vezes para Cd, de 2,6 vezes para Cu e 2 vezes para Ni. Para Pb, entretanto, observa-se um pequeno decréscimo nas concentrações.

Esse aumento nas concentrações pode ser devido ao acúmulo desses metais nos sedimentos do manguezal com o tempo, uma vez que a principal fonte, o aterro de lixo, não recebe mais rejeitos e o chorume gerado é fruto da decomposição do lixo já aterrado, provavelmente mais diluído que em épocas passadas, porém, aterros fechados a mais de 20 anos continuam liberando metais através do chorume (Buschinelli, 1985). Outras fontes, como os esgotos sanitários, podem ter se tornado mais expressivas, contribuindo com maiores concentrações de metais, atualmente.

As comparações com trabalhos realizados anteriormente fornecem meios para uma estimativa do aumento ou diminuição dos níveis de poluentes com o tempo, porém, as diferenças entre metodologias de coleta e análise são fatores que influenciam grandemente os resultados obtidos, podendo levar a conclusões errôneas quando da comparação.

Tabela 09: Concentrações médias de metais totais encontradas no sedimento manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) em diferentes trabalhos ($\mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco).

Elemento	1992 (Queiróz et al., 1994)	1995 (Silva et.al; 1996)	1998 (Este trabalho)
Cd	0,7375	0,12	1,32
Cu		33,18	85,6
Mn			450
Ni	4	17,57	34,9
Pb		51,29	44,9
Al	7475		55500
Fe	1225		39400

Em comparação com o manguezal de Ratoes (Silva *et al.*, 1996), uma área não poluída na ilha de Santa Catarina, o manguezal do Itacorubi apresenta concentrações mais altas (até 48 vezes para Cd e 12 vezes para Ni) para todos os metais em comum estudados.

O mesmo se pode dizer em comparação ao manguezal da Reserva Biológica da Praia do Sul (Ilha Grande, RJ), uma área livre de influência antrópica, sem fontes poluidoras conhecidas (de Paula, 1999). O manguezal da Baía de Sepetiba, uma área bastante industrializada do Rio de Janeiro (Lacerda *et al.* 1993), apresenta apenas concentrações de Cd e Fe superiores aos determinados para o manguezal do Itacorubi. Uma tabela comparativa é apresentado abaixo (Tabela 10).

A partir dessas comparações, com essas áreas poluídas e não poluídas, observa-se que o manguezal do Itacorubi apresenta concentrações mais altas para alguns metais, o que indica que esse ecossistema está sujeito à contaminação por esses elementos.

Tabela 10: Concentrações de metais totais em manguezais da ilha de Santa Catarina (SC), ilha Grande (RJ) e Rio de Janeiro (RJ).

	Cd	Cu	Mn	Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb	Fe	Al
Manguezal do Itacorubi (ilha de Santa Catarina, Brasil) Este trabalho	0,2– 2,4	39 - 180,0	175 -813	16,3–76,5	11,9– 171	3,2 – 4,7	2,8 – 9,2
Manguezal de Ratoles (ilha de Santa Catarina) Silva, et al. (1996)	0,03-0,09	0,34-21,4		1,13-17,2	2,3-28,1		
Manguezal do Rio Tavares (ilha de Santa Catarina) Silva, et al. (1996)	0,05-0,09	17,4-24,8		6,3-13,8	13,7-16,1		
Manguezal de Ilha Grande (Rio de Janeiro) De Paula (1999)		13 – 18	178 – 191		23 – 38	2,5 – 5,8	1,9 – 2,7
Manguezal da Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro) Lacerda <i>et al.</i> (1993)	1,3 – 6,9	6,3 – 23,9			8,0 – 39,4	1,5 – 4,5	

Apesar das comparações entre resultados de diferentes áreas, obtidos por diferentes autores, fornecerem parâmetros à respeito da qualidade do ecossistema, existe

a ressalva das diferentes técnicas de extração e análise utilizadas, que podem influenciar grandemente os resultados obtidos.

Outro fator à ser considerado é a heterogeneidade do meio. Apesar de apenas a fração de sedimento menor que 63 μm ter sido analisada, visando minimizar a presença de minerais ou a diluição dos teores de metais pela presença de areia, podem ter sido coletados sedimentos com poluição localizada, não fornecendo uma interpretação real da contaminação do ecossistema.

7.1.2.3- Biodisponibilidade

As concentrações de metais potencialmente biodisponíveis (extraídas com HNO_3 0,1M) determinadas nas amostras do mangue do Itacorubi estão apresentadas na tabela 11.

Cádmio

As maiores concentrações de Cd na fração potencialmente biodisponível foram determinadas nos sedimentos coletados próximo à foz (A1; 0,15 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e ao aterro de lixo (A4; 0,14 $\mu\text{g.g}^{-1}$). A imobilização de Cd pode estar mais relacionada com a precipitação como sulfetos do que pela adsorção em argilas ou oxi-hidróxidos de Mn, como pode ser visto pelas correlações lineares encontradas (Anexo 2). Tal observação está de acordo com Salomons & Forstner (1984), que sugerem que Cd é imobilizado de forma mais eficiente pela precipitação como sulfeto.

Cobre

Para Cu, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras dos rios Sertão (A2) e Itacorubi (A2) (11,33 e 12,51 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente). As amostras que apresentaram as maiores concentrações totais de Cu (A1 e A4) apresentaram concentrações potencialmente biodisponíveis bastante baixas, indicando que a adsorção em argilas é um importante fator na imobilização desse metal no sedimento ($r = -0,841$). A

precipitação com a matéria orgânica e com compostos de manganês, também podem ter influência sobre a concentração do Cu fracamente ligado ao sedimento.

Manganês

O sedimento superficial da área localizada próximo ao aterro (A4) apresentou a maior concentração de Mn mobilizável ($527 \mu\text{g g}^{-1}$) e as amostras da estação de Piscicultura (A5), as menores ($34,58$ e $43,72 \mu\text{g g}^{-1}$, para a camada superficial e subsuperficial, respectivamente).

A incorporação em estruturas de monossulfetos de ferro pode ser um mecanismo de imobilização mais eficaz (Salomons & Forstner, 1984), que o teor de argilas, matéria orgânica e o Eh, sendo que a concentração potencialmente biodisponível de Mn variou linearmente com esses parâmetros (Anexo 2). A formação de óxidos e hidróxidos de manganês é encorajada por valores positivos de Eh, e por pH alto, porém são facilmente remobilizáveis por alterações nesses parâmetros (Lacerda, 1998).

Níquel

A área próxima ao aterro de lixo (A4) também apresentou as maiores concentrações de Ni potencialmente biodisponíveis ($5,67 \mu\text{g g}^{-1}$), porém, as concentrações determinadas não diferiram muito entre as áreas estudadas. Essas concentrações apresentaram correlação linear positiva com os teores de matéria orgânica ($r = 0,834$), sugerindo que esse metal não é eficientemente imobilizado como complexos metal-orgânicos.

Chumbo

As maiores concentrações de Pb mobilizável do sedimento foram encontradas nas amostras coletadas próxima à foz (A1) e próximo ao rio Sertão (A2) ($13,59$ e $12,56 \mu\text{g g}^{-1}$, nas camadas subsuperficial e superficial, respectivamente). A imobilização desse metal

pode estar sendo controlada pelas substâncias húmicas presentes no sedimento, encontradas em grande quantidade nos sedimentos de manguezal, em função da decomposição da serrapilheira e, adicionalmente, pela formação de compostos de Fe (ver Anexo 2).

Ferro

As maiores concentrações de Fe potencialmente biodisponível foram encontradas no sedimento da estação de Piscicultura (A5; 6600 $\mu\text{g.g}^{-1}$). As altas concentrações nessa área podem ser devidas à proximidade de grandes bancos de *Spartina*, cujas raízes podem oxidar o sedimento a sua volta, remobilizando o Fe precipitado sob formas reduzidas (Adam, 1990). As menores concentrações foram encontradas no sedimento coletado próximo à foz (A1) e ao rio Sertão (A2) (3200 e 3300 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente). As concentrações de Fe apresentaram correlação positiva com SVA ($r= 0,826$), sugerindo que essa fração do Fe não se encontra sob a forma de sulfetos de ferro insolúveis.

Pode-se observar que as áreas que apresentaram menores concentrações de SVA também apresentaram baixas concentrações de Fe mobilizável (A1 e A3), com exceção da área próxima ao rio Sertão (A2), que apresentou concentração de SVA relativamente alta e concentração de Fe, tanto total como potencialmente biodisponível, relativamente baixas. O Eh também mostrou ser um importante fator na biodisponibilidade de Fe ($r= -0,828$), sendo que quanto menor o Eh do sedimento maior o teor de Fe potencialmente biodisponível, provavelmente devido à redução de Fe^{3+} à Fe^{2+} , aumentando a solubilidade do Fe (Lacerda, 1998).

A co-precipitação de metais com sulfeto de ferro é pouco efetiva na concentração de metais (Salomons & Forstner, 1984), porém a afinidade de cátions divalentes pelo SVA é bastante reconhecida (Mackey & Mackay, 1996).

Alumínio

As concentrações de Al fracamente ligado foram bastante parecidas entre as áreas estudadas, da mesma forma que as concentrações totais. Essas concentrações apresentaram correlação linear positiva com o teor de argilas e mais significativamente com o teor de matéria orgânica ($r = 0,840$), indicando que esse metal pode ser lixiviado, ainda que em pequena proporção, desses componentes do sedimento.

A concentração de Al potencialmente biodisponível pode ter influência sobre as concentrações de Cd, Mn e Ni nessa fase ($r = 0,696$; $r = 0,876$; $r = 0,835$), que podem estar associados à alumino-silicatos. A fração de Cu mobilizável, entretanto, apresentou correlação linear negativa com essa fração de Al ($r = -0,924$, $p < 0,05$).

Todas as correlações calculadas estão apresentadas no anexo 2.

De forma geral, todas as áreas apresentam baixas concentrações de metais em formas fracamente ligadas, em comparação com as concentrações de metais totais determinadas, demonstrando a imobilização desses metais no sedimento.

Comparando-se as concentrações médias de metais biodisponíveis determinadas para o manguezal do Itacorubi com as determinadas por Lacerda *et al.* (1993) para o manguezal da Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro, RJ), observa-se que Cd apresentou concentrações próximas nas duas áreas. Todos os outros metais estudados apresentaram concentrações bem mais altas no manguezal do Itacorubi (Tabela 12).

Entretanto, as concentrações determinadas por De Paula (1999) em uma área não poluída (manguezal da Reserva Biológica Estadual da Praia do Sul, Ilha Grande, RJ) foram bastante próximas às determinadas para o manguezal do Itacorubi, indicando que os sedimentos do manguezal do Itacorubi são capazes de imobilizar eficazmente metais traço provenientes dos rios ou das marés.

Tabela 11: Concentrações médias e desvios padrão dos metais potencialmente biodisponíveis ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco) nas amostras de sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Área	Profundidade (cm)	Cd	Cu	Mn	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb	Fe	Al
A1 Foz	(0-2)	nd	4,99 $\pm 0,08$	$4,40 \times 10^2$ $\pm 15,26$	4,02 $\pm 0,23$	3,32 $\pm 0,92$	$4,8 \times 10^3$ $\pm 0,1 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$ ± 20
	(2-10)	0,15 $\pm 0,01$	2,61 $\pm 0,12$	$1,82 \times 10^2$ $\pm 23,4$	2,61 $\pm 0,18$	13,59 $\pm 1,42$	$3,2 \times 10^3$ $\pm 0,06 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$ ± 30
A2 Rio Sertão	(0-2)	0,03 $\pm 0,01$	11,33 $\pm 1,56$	$1,34 \times 10^2$ $\pm 12,6$	2,24 $\pm 0,12$	12,56 $\pm 2,41$	$3,5 \times 10^3$ $\pm 0,05 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$ ± 20
	(2-10)	nd	9,58 $\pm 0,56$	67,5 $\pm 0,86$	2,86 $\pm 0,26$	10,04 $\pm 1,23$	$3,3 \times 10^3$ $\pm 0,04 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$ ± 20
A3 Rio Itacorubi	(0-2)	0,08 $\pm 0,01$	2,11 $0,03 \pm$	$3,80 \times 10^2$ $\pm 3,81$	4,26 $\pm 0,42$	4,49 $\pm 0,17$	$4,5 \times 10^3$ ± 30	$1,6 \times 10^3$ ± 20
	(2-10)	nd	12,51 $\pm 0,43$	$1,67 \times 10^2$ $\pm 9,2$	2,85 $\pm 0,10$	2,07 $\pm 0,12$	$3,9 \times 10^3$ ± 70	$1,6 \times 10^3$ ± 20
A4 Aterro de Lixo	(0-2)	0,14 $\pm 0,01$	4,79 $\pm 0,73$	$5,28 \times 10^2$ $\pm 15,25$	5,67 $\pm 0,34$	4,30 $\pm 0,32$	$5,6 \times 10^3$ ± 30	$1,8 \times 10^3$ ± 30
	(2-10)	0,01 $\pm 0,006$	2,35 $\pm 0,42$	70,35 $\pm 0,47$	3,94 $\pm 0,21$	4,70 $\pm 0,18$	$3,8 \times 10^3$ ± 20	$1,7 \times 10^3$ ± 20
A5 Estação de Piscicultura	(0-2)	nd	6,62 $\pm 0,52$	34,58 $\pm 1,25$	3,88 $0,22 \pm$	nd	$6,4 \times 10^3$ ± 60	$1,5 \times 10^3$ ± 20
	(2-10)	0,01 $\pm 0,005$	8,14 $\pm 1,02$	43,72 $\pm 1,5$	3,13 $\pm 0,13$	2,09 $\pm 0,09$	$6,6 \times 10^3$ ± 20	$1,4 \times 10^3$ ± 30

nd: não detectado.

A concentração de metais potencialmente biodisponíveis é fortemente dependente das características físico-químicas e hidrológicas do ecossistema, além do teor de matéria orgânica e granulometria dos sedimentos. Cada ecossistema de manguezal possui características específicas e muito variáveis, dificultando a comparação entre diferentes ambientes. A formação geológica do ecossistema deve ser considerada, uma vez que podem ocorrer consideráveis fontes naturais de metais traço.

Tabela 12: Concentrações de metais na fração fracamente ligada do sedimento em diferentes manguezais do Brasil.

Área de Estudo	Cd	Cu	Pb	Fe
	(µg g ⁻¹)			
Manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)	0,01 – 0,15	2,11 – 12,51	2,07 – 13,56	3200 – 6630
Manguezal de RBE Praia Do Sul (Ilha Grande, RJ) (de Paula, 1999)		6 – 9	11 – 13	
Manguezal da Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro, RJ) (Lacerda <i>et al</i> , 1993)	0,01 – 0,1	0,01 – 0,1	0,1 – 0,5	35 – 172

Em relação à contribuição percentual da concentração de metais potencialmente biodisponíveis para a concentração total de metais nos sedimentos, a área localizada próximo à foz (A1) mostrou grande biodisponibilidade de Pb (70%, na camada superficial) e Al (5,7% na camada subsuperficial) e as menores para Cu (0,2%, na camada subsuperficial), apesar da alta concentração total. A área amostrada próximo ao rio Sertão (A2) apresentou os percentuais mais altos para Cu (29,3 % na camada superficial) e para Pb (84,5 %, na camada subsuperficial).

Apesar das altas concentrações encontradas na análise do conteúdo total, as áreas próximas ao rio Itacorubi (A3) e ao aterro de lixo (A4) apresentaram baixa disponibilidade para todos os metais estudados, com exceção de Ni (16,9 % na camada superficial) e Cd

(8,8%, na camada superficial), respectivamente. A área próxima à estação de Piscicultura (A5) apresentou percentuais altos para Ni (16,2 % na camada subsuperficial), Cu (14,57 % na camada subsuperficial) e Fe (14,6 %, na camada superficial), apesar das concentrações totais relativamente baixas para os dois primeiros.

Os percentuais da fração fracamente ligada para os metais estudados estão apresentados na figura 09. Os percentuais de metais biodisponíveis aqui determinados foram menores que quase todos os determinados por Harbison (1986), estudando um manguezal no Sul da Austrália. Segundo esse autor, 100% do Cd, 70 – 100% do Pb, 50 – 75% do Mn, 40 – 80 % do Cu e 25% do Fe encontraram-se sob formas fracamente ligadas, contra uma média de 5% de Cd, 13% do Pb, 10% do Ni, 8,4% do Cu, 45% do Mn e 11,6 % do Fe determinados nesse estudo.

A camada superior do sedimento apresentou as menores porcentagens de Pb biodisponível para todas as áreas, exceto a área localizada próximo ao rio Itacorubi (A3), ao contrário de Cu, que apresentou as maiores frações biodisponíveis nessa camada e a menor na camada inferior para A3. Manganês também apresentou maiores percentuais na fração fracamente ligada na camada superior do sedimento. Ferro e Al apresentaram variação muito pequena entre as camadas , com exceção do Al na foz (A1).

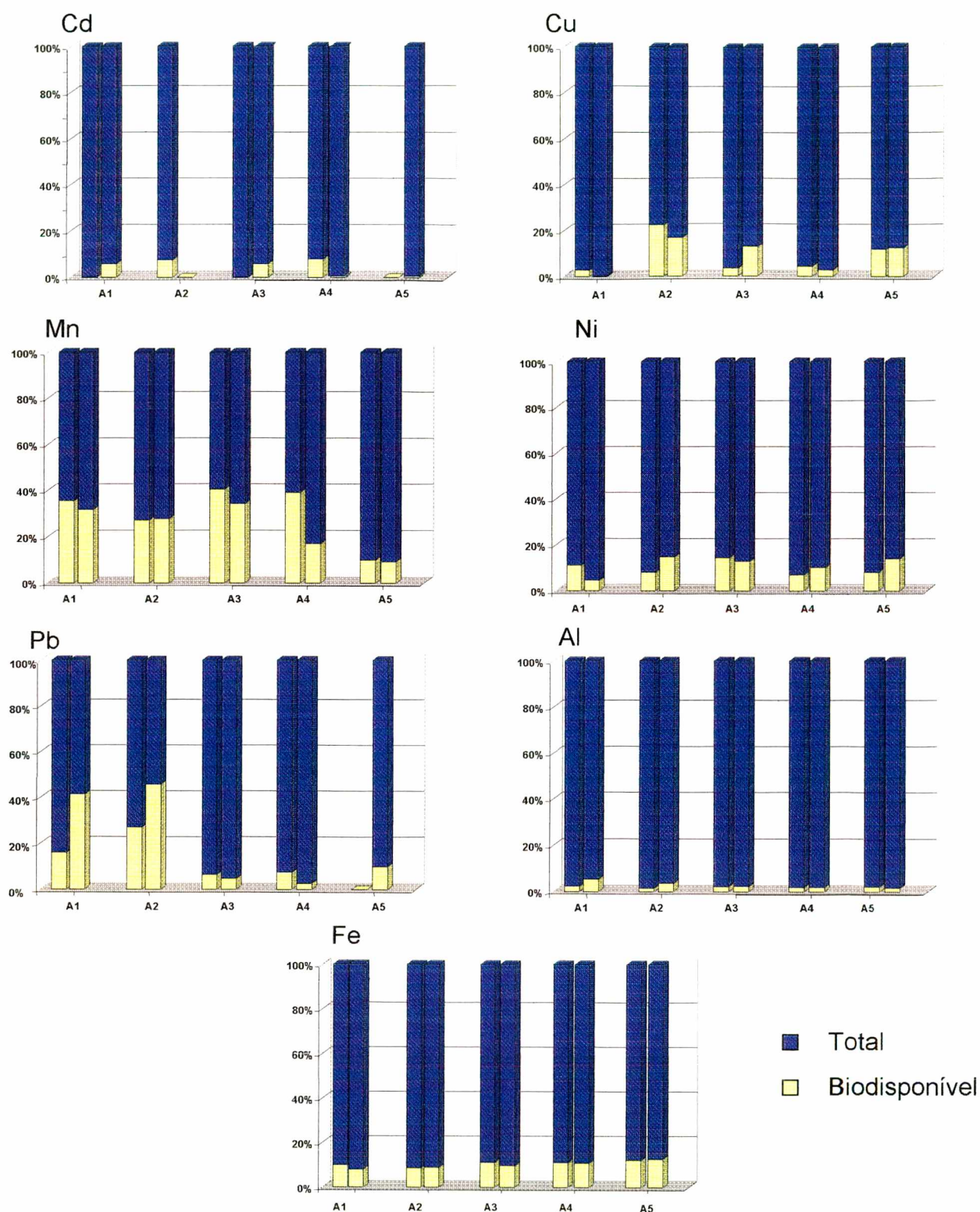


Figura 09: Porcentagem biodisponível do conteúdo metálico total em duas profundidades (primeira coluna: 0-2 cm; segunda coluna: 2-10 cm) do sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

7.1.2.4- Aterro de Lixo

Os parâmetros analisados para o percolado do aterro de lixo estão apresentados na tabela 13.

A lixívia gerada pela aterro de lixo apresentou pH (7,6) mais alto que todas as amostras de água intersticial estudadas, enquanto o Eh determinado (-45 mV) foi semelhantes ao apresentado pelas amostras de água intersticial e a salinidade (1,9 ‰) bem menor. A condutividade determinada ($3650 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) foi comparável com os valores determinados por Buschinelli (1985) ($113 - 5147 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), em experimento sobre a lixiviação de metais do lixo decomposto do aterro de lixo da Ilha do Pavão (Porto Alegre, RS).

A concentração de Cd determinada na lixívia do aterro ($2 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) foi menor que aquela determinada na água intersticial coletada próximo ao rio Itacorubi (A3), porém, quase 2 vezes maior que a determinada na água intersticial do aterro (A4) e 10 vezes menor que a determinada por Chu *et al.* (1994) no aterro sanitário de Gin Drinkers Bay (Hong Kong).

As principais formas de Cd nos compostos do lixo são $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (pilhas), sulfetos de CdZn e CdHg (pigmentos) e BaCd (PVC), que são solubilizadas e carregadas através da lixívia (Rousseaux, 1989).

Para Cu, a concentração determinada na lixívia foi em torno de 5 vezes maior que aquelas determinadas para as água intersticiais coletadas próximo ao rio Itacorubi (A3) e ao aterro (A4)

Manganês foi encontrado em concentração ($2,62 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) próxima à apresentada pela água intersticial coletada próximo ao rio Itacorubi (A3) e muito superior ao valor encontrado por Chu *et al.* (1994) em dois aterros estudados (aterros de Gin Drinkers Bay e de Junk Bay, Hong Kong, 0,05-0,65 e 0,02-0,24 mg/l, respectivamente). A concentração determinada para Ni também foi bastante alta, superando em 15 vezes a concentração encontrada na água intersticial da estação de Piscicultura (A5).

A concentração determinada para Pb, entretanto, foi relativamente baixa ($9 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), próximo ao valor determinado para a água intersticial da foz (A1), e um pouco superior aos valores determinados para as outras áreas, além de muito menores do que

os apresentado por Ross (1990) ($1,5 \text{ mg.l}^{-1}$) para a lixívia do aterro de Coastal Park (Cape Town, África do Sul).

Tabela 13: Parâmetros físico-químicos e metais analisados no líquido percolado do aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Parâmetros Físico-Químicos				
pH	Eh (mV)	S‰	STD (mg/l)	Cond. (mS)
7,6	-45	1,9	1870	3,65
Metais (mg.l^{-1})				
Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
2×10^{-3}	1,81	2,62	0,41	9×10^{-3}

No core estudado, a segunda camada, entre 10 – 20 cm, apresentou as maiores concentrações de Cd, Cu, Ni e Pb e a primeira camada (0 – 10 cm) apresentou a maior concentração de Mn (Tabela 14). Os metais podem ter se concentrado nas camada inferior do através de migração pela coluna de sedimento, após sucessiva imobilização e remobilização, até ser adsorvido ou precipitado em camada reduzida do sedimento.

Cu, Ni e Cd apresentaram um perfil de distribuição entre as camadas estudadas bastante semelhante, com as concentrações de metais mais altas na camada de 10 – 20 cm, diminuindo na camada seguinte e voltando a aumentar entre 30-40 cm de profundidade. Essa distribuição dos metais através das camadas pode ser devida à diminuição no Eh nas camadas mais profundas e reduzidas, e a menor imobilização em algumas camadas à atividade biológica, que pode alterar as características físico-químicas dos sedimentos.

A concentração de Cd ($4,63 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$) determinada na camada entre 10 – 20 cm foi maior que os valores determinados em todos os sedimentos estudados, e menor que a concentração média de Cd no lixo bruto seco ($7,2 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$; Rousseaux et al., 1989).

As concentrações determinadas para Cu ($154,74 - 42,63 \mu\text{g.g}^{-1}$) neste estudo são bem menores que as determinadas por Buschinelli (1985) (até $950 \mu\text{g.g}^{-1}$) no aterro de lixo da ilha do Pavão (Porto Alegre, RS).

Níquel foi encontrado em concentrações bastante altas em todas as camadas de sedimento, sendo a concentração mais alta ($160 \mu\text{g.g}^{-1}$) também na camada entre 10 – 20 cm, 2 vezes mais alta que a maior concentração encontrada nos sedimentos (A4; $76,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). Essas concentrações são muito superiores as encontradas no lixo brasileiro seco ($27 \mu\text{g.g}^{-1}$), demonstrando o acúmulo desse metal no sedimento através da lixívia.

O Mn foi o único metal a apresentar concentrações mais altas na primeira camada do sedimento ($654,76 \mu\text{g.g}^{-1}$), diminuindo com o aumento da profundidade, e encontrado em concentrações comparáveis às encontradas nos demais sedimentos. A formação de hidróxidos e óxidos de Mn é favorecida à pH alto e condições mais oxidantes, sendo remobilizado das camadas mais reduzidas e migrando para as camadas superiores, onde volta a precipitar, acumulando-se na camada mais oxidada do sedimento.

Chumbo foi encontrado em concentrações bastante altas (até $400 \mu\text{g.g}^{-1}$) em todas as camadas do testemunho (Figura 10). Os resultados obtidos para Pb são semelhantes aos obtidos por Buschinelli (1985), onde as maiores concentrações ($600 \mu\text{g.g}^{-1}$) também ocorreram numa profundidade intermediária do sedimento. Esses valores estão próximos aos apresentados por Rousseaux et al. (1989) para a concentração de Pb no lixo seco brasileiro ($372 - 627 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Comparando-se os valores obtidos para o aterro com o proposto por Bowen (1966) para o folhelho médio, observa-se um enriquecimento de até 15 vezes para Cd, 3 vezes para Cu, 2 vezes para Ni e 20 vezes para Pb.

A maior concentração de matéria orgânica foi encontrada na camada estudada mais profunda (40-50 cm; 14,66%), sendo que nas outras camadas essa concentração foi bastante parecida, entre 9 e 10%. Os maiores teores de carbonatos totais foram determinados nas camadas de 20 – 30 e 30 – 40 cm (3,49 e 3,41 %, respectivamente). Nas outras camadas o teor de carbonatos ficou entre 2,32 e 2,73 % (Tabela 14).

Tabela 14: Concentrações totais de metais (peso seco ($\mu\text{g.g}^{-1}$), matéria orgânica (perda ao fogo 500 °C) e carbonatos totais (perda ao fogo 1000 °C) em core de 50 cm de sedimento coletado próximo ao aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Profundidade (cm)	Cd	Cu	Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Ni	Pb	MO %	CT
(0 - 10)	0,34 $\pm 0,02$	42,63 $\pm 1,83$	654,76 $\pm 16,44$	38,08 $\pm 2,04$	317,25 $\pm 6,73$	9,07	2,73
(10-20)	4,63 $\pm 0,23$	154,74 $\pm 0,31$	502,31 $\pm 4,67$	160,22 $\pm 12,33$	400,20 $\pm 10,96$	9,11	3,49
(20-30)	0,40 $\pm 0,02$	57,27 $\pm 1,43$	370,89 $\pm 2,71$	54,42 $\pm 3,69$	299,15 $\pm 8,92$	10,24	3,41
(30-40)	1,70 $\pm 0,03$	45,60 $\pm 0,23$	241,96 $\pm 13,98$	57,72 $\pm 1,83$	16,77 $\pm 0,84$	9,19	2,32
(40-50)	nd	79,76 $\pm 1,99$	367,44 $\pm 43,31$	42,06 $\pm 1,46$	74,60 $\pm 2,24$	14,66	2,54

Os metais analisados não demonstraram correlação linear com a matéria orgânica. O conteúdo de Ni apresentou forte correlação com Cu ($r= 0,983$, $p< 0,05$). Manganês ocorreu linearmente com Cd ($r=0,809$) e Pb ($r= 0,743$), que também mostrou correlação com o percentual de carbonatos totais ($r= 0,860$).

Todas as correlações calculadas estão apresentadas no anexo 2.

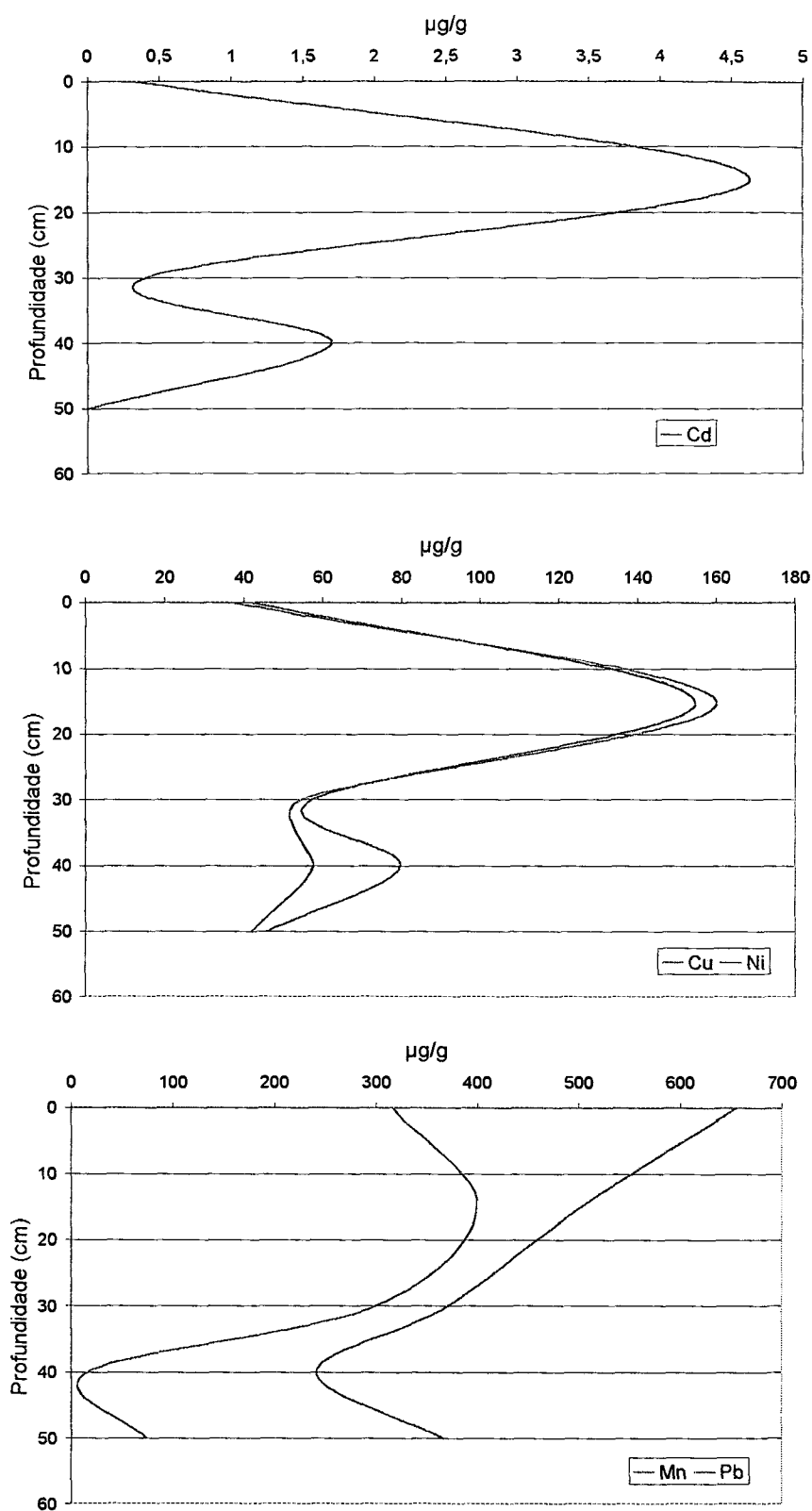


Figura 10: Distribuição vertical de metais em core de 50 cm de sedimento coletado próximo ao aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

7.1.3- Quantificação do Impacto Ambiental

A quantificação do impacto ambiental causado pela presença de metais de origem antrópica no manguezal do Itacorubi foi feita com base nas análises de sedimento e nos valores para o folhelho médio (Turekian & Wedepohl, 1961) e nos valores determinados por De Paula (1999) para o manguezal da Reserva Biológica Estadual da Praia do Sul (Ilha Grande, RJ), utilizando Fe e Al como elementos conservativos.

Os fatores de enriquecimento para cada metal estudado foram calculados segundo Loring & Rantala (1992) com base na média das concentrações de metais totais na fração do sedimento menor que 63 µm de e estão apresentados nas tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Fatores de enriquecimento de metais em sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) calculados com base nos valores do folhelho médio .

Elemento	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
Conservativo					
Al (a)	11,54	4,29	1,19	1,16	5,06
Fe (b)	6,11	2,27	0,63	0,61	2,68

a) $(M_{amostra} / Al_{amostra}) / (M_{background} / Al_{background})$

b) $(M_{amostra} / Fe_{amostra}) / (M_{background} / Fe_{background})$

* valor *background* utilizado referente ao folhelho médio

Segundo esses cálculos, o manguezal do Itacorubi apresenta contaminação apenas por Cd, a mais expressiva, Cu e Pb, de acordo com os fatores de enriquecimento maiores que 1.

Os mesmos cálculos, utilizando porém os valores obtidos por De Paula (1999) para uma área de manguezal não poluída estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16: Fatores de enriquecimento de metais em sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) calculados com base nos valores do sedimento do manguezal da R. B. E. Praia do Sul

Elemento	Cu	Mn	Pb
Conservativo			
Al (a)	3,80	1,54	0,98
Fe (b)	6,18	2,51	1,59

a) $(M_{\text{amostra}} / Al_{\text{amostra}}) / (M_{\text{background}} / Al_{\text{background}})$

b) $(M_{\text{amostra}} / Fe_{\text{amostra}}) / (M_{\text{background}} / Fe_{\text{background}})$

* valor *background* utilizado referente aos dados obtidos por De Paula (1999)

Com base nesses cálculos, o manguezal do Itacorubi apresenta contaminação apenas por Cu, porém com leve enriquecimento nas concentrações de Mn.

Os valores obtidos utilizando o Al como elemento normalizador são mais confiáveis que os obtidos utilizando o Fe. Alumínio é o principal metal constituinte da crosta terrestre, e um dos principais constituintes das argilas, enquanto a concentração de Fe pode variar grandemente em função da formação geológica de cada ecossistema.

Da mesma forma, os cálculos feitos a partir das concentrações determinadas no sedimento de um manguezal não poluído fornece uma estimativa melhor do que aqueles que utilizam valores do folhelho médio, pois assim os valores comparados são obtidos de sedimentos semelhantes.

No cálculo do Índice de Geoacumulação (Forstner, Ahlf & Calmano, 1993; segundo Muller, 1979) foi utilizado o mesmo valor de referência e as mesmas médias. Tal índice foi calculado através de:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / 1,5 B_n ,$$

onde:

C_n = concentração do metal n medido em amostra superficial

B_n = concentração do metal n no folhelho médio.

Os índices obtidos e a classificação dos resultados estão apresentados na tabela 17. Da mesma forma que o demonstrado pelos fatores de enriquecimento, os sedimentos do manguezal apresentaram acúmulo de Cd, Pb e Cu.

Tabela 17: Índices de geoacumulação para metais nos sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

	Cd	Pb	Ni	Cu	Mn	Al	Fe
I_{geo}	1,78	0,58	-1,55	0,34	-1,50	-1,76	-0,84
Grau de acúmulo	2	1	0	1	0	0	0

*Fração < 63 μm .

Numa escala de 7 graus, onde o mais alto ($I_{geo} = 6$) representa enriquecimento em 100 vezes, Cd atingiu grau 2, indicando poluição moderada, enquanto Cu e Pb apresentaram grau 1, indicando que o ecossistema apresenta poluição pouco significativa por esses elementos.

7.2- Compartimentos Bióticos

7.2.1- *Spartina alterniflora*

Nas amostras de *S. alterniflora* foram determinadas as concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb, além do teor de umidade, separando-se a parte aérea da planta (folhas e caule) da parte subterrânea (raiz e rizomas). As concentrações determinadas para esses metais estão apresentados na tabela 18.

O teor de umidade médio determinado para as amostras de *S. alterniflora* foi de 19,75 % para a parte aérea e de 36,35 % para a parte subterrânea, muito próximos aos determinados por Panitz (1992). O maior teor de umidade nas raízes pode ser explicado pela alta porosidade desses órgãos, em função do sistema aerenquimático bastante desenvolvido, necessário para a oxigenação da parte subterrânea da planta sob condições de inundação do solo (Adam, 1990).

Em todos os casos as concentrações determinadas na parte subterrânea da planta foram maiores que as determinadas na parte aérea, como foi encontrado por Panitz (1992). A via de assimilação dominante nas plantas de marismas é através do sistema de raízes, com possível translocação subsequente. Consequentemente, muitos metais tendem a acumular preferencialmente nas raízes que nas partes aéreas (Williams, Bubb & Lester, 1994).

A habilidade de *S. alterniflora* em oxidar compostos, tanto na rizosfera como nos tecidos das raízes tem sido demonstrado por um grande número de autores (Adam, 1990). Esse mecanismo pode ser responsável também pela imobilização de metais nesses tecidos da planta, evitando o transporte para outros órgãos. A assimilação de metais pelas plantas, entretanto, depende de vários fatores interdependentes, como a disponibilidade de metais, sazonalidade e inundação pelas marés, proporcionando grandes variações no conteúdo metálico tanto entre espécies como entre indivíduos de uma mesma espécie.

Cádmio

A *Spartina* coletada junto ao rio Sertão (A2) apresentou a maior concentração para Cd ($9,21 \mu\text{g.g}^{-1}$; parte subterrânea), valor esse 15 vezes superior ao indicado por Bowen (1966) para plantas terrestres ($0,6 \mu\text{g.g}^{-1}$). Apesar da concentração de Cd potencialmente biodisponível no sedimento dessa área ser baixa, a concentração determinada na água intersticial foi relativamente alta.

As amostras da foz (A1) e da estação de Piscicultura (A5) apresentam os valores mais baixos de Cd ($0,11$ e $0,28 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente) e nas amostras de dessas áreas não foi detectado Cd na fração mobilizável, enquanto que a água intersticial apresentou os valores mais baixos entre as áreas estudadas.

As concentrações de Cd determinadas na parte aérea de *S. alterniflora* do manguezal do Itacorubi apresentaram forte correlação com as concentrações da água intersticial ($r= 0,983$; $p<0,05$), enquanto a parte subterrânea correlacionou-se, negativamente, com as concentrações determinadas na fração biodisponível do sedimento ($r= -0,953$; $p<0,05$), indicando que a ingestão de Cd se dá preferencialmente através de formas dissolvidas desse metal, presentes na água. Em condições de solo ácidas e oxidantes as plantas acumulam maiores quantidades de Cd, devido ao aumento de formas prontamente disponíveis

Cobre

Na área próxima ao aterro (A4), os valores de Cu determinados na gramínea foram bastante altos ($43,53$ e $76,47 \mu\text{g.g}^{-1}$, para as partes aérea e subterrânea, respectivamente), apesar da baixa disponibilidade de Cu nos sedimentos, representando até 5 vezes os valores apresentados por Bowen (1966) como média para plantas terrestres, porém, bem mais baixos que os determinados por Luque *et. al.* (1999) para *S. densiflora* (até $1517 \mu\text{g.g}^{-1}$, nas folhas mais velhas) e *S. maritima* (até $742 \mu\text{g.g}^{-1}$, nas folhas mais velhas) em um estuário contaminado localizado na junção dos rios Odiei e Tinto, Espanha.

Não foram encontradas correlações significativas entre a concentração de Cu nas plantas e na água intersticial e apenas uma fraca correlação negativa entre as concentrações potencialmente biodisponíveis no sedimento e na parte subterrânea, sugerindo que *S. alterniflora* apresenta algum mecanismo de regulação interna da concentração desse elemento em seus órgãos, apesar das altas concentrações determinadas (Adam, 1990). Essa regulação pode explicar a diferença de concentração observada entre as partes aérea e subterrânea das amostras da foz (2,61 e 62,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente), onde se observa claramente a imobilização desse metal nas raízes. As maiores concentrações de Cu na gramínea também ocorreram em áreas com alta concentração total, apesar de baixa disponibilidade.

Manganês

Para Mn, as concentrações determinadas variaram muito de área para área, sendo que as concentrações mais altas também foram encontradas na área do aterro (A4; 612 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na parte subterrânea), porém, todas as concentrações estão dentro do intervalo médio para plantas terrestres (630 $\mu\text{g.g}^{-1}$; Bowen, 1966). Com exceção dessa área, as concentrações aqui determinadas são semelhantes às determinadas por Panitz (1992) em estudo semelhante, indicando que não houve aumento no acúmulo desse metal pela gramínea com o tempo. Como Mn é um micronutriente essencial para todos os organismos, esses desenvolvem mecanismos de seletividade, não assimilando concentrações maiores que as necessárias (Bowen, 1966), o que pode explicar o fato de não haver aumento nas concentrações desse metal em *S. alterniflora* com o tempo.

Em presença de NaCl, a sensibilidade das espécies ao Mn é muito menor, devido à redução na assimilação de Mn pelas raízes, ocorrendo um mecanismo de assimilação antagônico entre esse metal e Na (Adam, 1990).

As concentrações determinadas na parte subterrânea das plantas não apresentaram correlação significativa com as concentrações potencialmente biodisponíveis presentes no sedimento, indicando a existência de um mecanismo de controle quanto à entrada de Mn nas raízes, possivelmente através da oxidação da rizosfera.

Níquel

Para Ni, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras do rio Itacorubi (A3), na parte subterrânea ($42,35 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguida pelas amostras do rio Sertão (A2) e aterro (A4) ($27,30$ e $25,97 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente, na parte subterrânea), excedendo em 14 vezes a média em plantas terrestres (Bowen, 1966) no primeiro caso e em, aproximadamente, 8 vezes nas amostras do rio Sertão (A2) e do aterro (A4). Entretanto, as concentrações de Ni aqui determinadas são próximas às determinadas para *S. densiflora* e *S. maritima* por Luque *et. al.* (1999), no estuário de Odiel e rio Tinto (Espanha).

As concentrações de Ni na parte subterrânea das plantas não apresentaram correlação linear com as concentrações potencialmente biodisponíveis do sedimento e da água intersticial.

Chumbo

Chumbo foi encontrado acima do valor médio ($8,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ em plantas marinhas) em quase todas as amostras, sendo que as áreas próximas aos rios Sertão e Itacorubi e ao aterro as mais contaminadas, com concentrações bastante próximas ($8,55$ à $15,23 \mu\text{g.g}^{-1}$ para a parte aérea e $34,82$ à $36,63 \mu\text{g.g}^{-1}$ na parte subterrânea). A parte subterrânea dessas amostras apresentou valores aproximadamente 12 vezes maiores que a média para plantas terrestres. As concentrações de Pb determinadas na parte subterrânea e na água intersticial apresentaram forte correlação negativa entre si ($r = -0,921$, $p < 0,05$) assim como entre a parte aérea e o sedimento ($r = -0,877$). Áreas que apresentaram maiores concentrações de Pb total no sedimento também apresentaram altas concentrações desse metal nas plantas (A3; A4). As menores concentrações na gramínea foram determinadas em áreas que apresentaram menores concentrações de Pb total (A1; A5).

Todas as correlações calculadas estão apresentadas no anexo 2.

Tabela 18: Concentrações médias e desvio padrão para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb (peso seco ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em *Spartina alterniflora* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). PA = parte aérea; PS = parte subterrânea.

Área		Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
		($\mu\text{g.g}^{-1}$)				
A1	PA	0,11	2,61	95,70	4,56	7,35
Foz		$\pm 0,03$	$\pm 0,12$	$\pm 25,60$	$\pm 2,46$	$\pm 0,34$
	PS	0,57	62,88	173,74	15,09	11,08
		$\pm 0,02$	$\pm 15,88$	$\pm 3,59$	$\pm 0,96$	$\pm 0,67$
A2	PA	1,15	26,23	123,40	1,26	8,55
Rio Sertão		$\pm 0,05$	$\pm 2,60$	$\pm 1,42$	$\pm 0,46$	$\pm 0,31$
	PS	9,21	38,24	133,38	27,30	34,83
		$\pm 2,34$	$\pm 5,64$	$\pm 10,50$	$\pm 1,98$	$\pm 5,19$
A3	PA	1,71	14,7	97,43	12,29	15,23
Rio Itacorubi		$\pm 0,24$	$\pm 3,27$	$\pm 15,83$	$\pm 1,03$	$\pm 9,10$
	PS	3,19	17,65	243,45	42,35	34,82
		$\pm 1,62$	$\pm 4,21$	$\pm 73,85$	$\pm 14,13$	$\pm 16,34$
A4	PA	2,14	43,53	105,45	18,90	12,55
Aterro de Lixo		$\pm 14,50$	$\pm 0,94$	$\pm 12,34$	$\pm 0,87$	$\pm 4,37$
	PS	5,07	76,47	612,10	25,97	36,63
		$\pm 5,87$	$\pm 5,21$	$\pm 20,51$	$\pm 3,22$	$\pm 0,46$
A5	PA	0,28	1,75	58,1	4,00	1,61
Estação de Piscicultura		$\pm 0,02$	$\pm 1,28$	$\pm 0,42$	$\pm 6,67$	$\pm 0,25$
	PS	0,52	7,16	114,0	6,00	6,75
		$\pm 0,07$	$\pm 0,53$	$\pm 0,61$	$\pm 2,06$	$\pm 0,65$

Comparando-se as concentrações encontradas neste trabalho com aquelas apresentadas em outros trabalhos (Panitz, 1992; Soriano-Sierra, 1998), observa-se que a concentração de Cd aumentou em até 4 vezes na parte aérea e até 5 vezes na parte subterrânea, em relação à 1992 (Soriano-Sierra, 1998).

Cobre aumentou em torno de 10 e 20 vezes, para partes aérea e subterrânea, respectivamente, em relação à 1984 (Panitz, 1992). A concentração de Mn permanece

aproximadamente a mesma daquelas determinadas por Panitz (1992), com ligeiro aumento para a parte subterrânea e para Pb observa-se valores em média 5 vezes menores que os determinados em 1984. Um quadro comparativo é apresentado na tabela 19.

Esse aumento nas concentrações com o passar do tempo pode ser devido à bioacumulação dos metais nos tecidos das plantas, ou no aumento da biodisponibilidade dos metais, em função das características físico-químicas do ecossistema.

Tabela 19: Concentrações médias de metais determinadas em *Spartina alterniflora* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) por diversos autores ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco).

Elemento		1984 (Panitz, 1992)	1992 (Soriano-Sierra et al, 1998)	1998 Este Trabalho
Cd	PA	0,25 – 0,5	0,25	1,07
	PS	0,25 – 0,5	0,75	3,7
Cu	PA	1,70		17,7
	PS	2,17		40,48
Mn	PA	102,85		96,01
	PS	172,07		255,3
Ni	PA		4	8,2
	PS		6	23,34
Pb	PA	44,7		9,06
	PS	60,56		10,08

Através das concentrações médias dos metais estudados e considerando-se os valores de biomassa determinados por Panitz (1992) para cada uma das frações (PA: $16,57 \text{ kg.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ e PS: $19,86 \text{ kg.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$) e a área do manguezal ocupada por marismas (364400 m^2) calculada por Panitz (1993), pode-se estimar a contribuição de *S. alterniflora* para a ciclagem de metais no manguezal do Itacorubi. Os valores resultantes destes cálculos estão expressos na tabela 20.

Tabela 20: Contribuição anual da biomassa de *S. alterniflora* para a ciclagem de metais no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

Elemento (kg.ano ⁻¹)	PA	PS
Cd	6,51	26,87
Cu	107,28	292,99
Mn	579,87	1848,08
Ni	49,53	168,95
Pb	54,70	179,66

7.2.2- *Mytella guyanensis*

Nas áreas próximas ao aterro e à estação de Psicultura não foram encontrados espécimes deste molusco. Os organismos coletados na foz (A1) foram os que apresentaram melhor desenvolvimento, com maior massa (9,7 g) e maiores dimensões, porém, o menor teor de umidade (35,6 %). Aqueles coletados próximo ao rio Sertão (A2) foram os que apresentaram menor massa (6,4 g) e menores tamanhos (44,8 cm de comprimento). O peso e o comprimento dos organismos apresentaram correlação linear altamente significativa ($r = 0,999$ $p < 0,05$), como esperado para organismos em boas condições. As características biométricas, massa e teor de umidade desse organismo estão apresentados na tabela 21.

Tabela 21: Características biométricas e teores de umidade médios e desvio padrão em *Mytella guyanensis* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC), PM=parte mole (tecidos).

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Altura (mm)	Massa Úmida (g)	Teor Umidade (%)	Teor Umidade PM (%)
A1	59,2	26,4	21,4	9,7	35,6	79
Foz	±3,56	±3,45	±1,81	±2,26	±6,19	±6,47
A2	44,8	22,2	20	6,4	51,24	90,1
Rio Sertão	±0,4	±0,15	±0,3	±1,04	±8,54	±3,8
A3	57,6	25,2	20,2	9,2	43,2	91,2
Rio Itacorubi	±5,3	±1,04	±2,23	±1,9	±5,28	±3,26

As concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb determinadas para os moluscos estão apresentadas na tabela 22.

Com exceção de Cu na área próximo à foz (A1), todas as amostras apresentaram maiores concentrações nas partes moles do que nas conchas. Tal observação se deve ao acúmulo preferencial nos tecidos adiposos e hepatopâncreas, onde são estocados em formas inertes (Philips & Rainbow, 1989).

Cádmio

As amostras da área localizada próximo à foz (A1) apresentaram as menores concentrações de Cd, tanto na parte mole ($0,68 \mu\text{g.g}^{-1}$) como na parte dura ($8,1 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$) e as maiores foram encontradas nos organismos coletados próximo ao rio Itacorubi (A3) (7,58 e 1,06, nas partes moles e duras, respectivamente).

As concentrações de Cd na parte mole do molusco apresentaram significativa correlação com as determinadas nas amostras de água intersticial ($r = 0,963$), indicando ser essa a principal via de assimilação de Cd nesses organismos, mesmo por se tratarem de organismos filtradores. Porém, mesmo a concentração de Cd nessa amostra, calculado em peso úmido ($0,67 \mu\text{g.g}^{-1}$) não ultrapassa as concentrações determinadas ($0,2 - 0,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ em peso úmido) em *M. guyanensis* da baía de Sepetiba, RJ (Lacerda, 1998).

Cobre

As maiores concentrações de Cu foram encontradas na parte mole da amostra coletada próximo ao rio Sertão (A2; $39,82 \mu\text{g.g}^{-1}$) e na parte dura da amostra da área próxima à foz (A1; $34,32 \mu\text{g.g}^{-1}$). Cobre esteve abaixo do valor máximo apresentado por Bowen (1966) em organismos marinhos ($50 \mu\text{g.g}^{-1}$) em todas as áreas.

O comprimento e o peso dos moluscos não apresentaram correlação linear significativa com as concentrações dissolvidas de Cu na parte mole. Entre as concentrações de Cu na água intersticial e nos tecidos do molusco foi determinada correlação negativa significativa ($r = -0,927$, $p < 0,05$), podendo o organismo estar sujeito a outras fontes desse elemento.

Manganês

Todas as amostras apresentaram valores bastante altos para Mn, superiores aos valores encontrados para outras áreas poluídas. Comparando-se com as concentrações encontradas em *Perna perna* ($20 \mu\text{g.g}^{-1}$), da Baía de Guanabara, RJ (Carvalho & Lacerda, 1992), os tecidos das amostras da foz (A1) apresentaram enriquecidas em 2,2 vezes, as do rio Sertão (A2) em 4 vezes e as do rio Itacorubi (A3) 3,6 vezes.

Não foi obtida correlação linear significativa entre a concentração de Mn nos tecidos de *M. guyanensis* e a água intersticial, e entre as concentrações determinadas no molusco e a fração potencialmente biodisponível no sedimento foi negativa e também pouco significativa, sugerindo algum mecanismo de regulação interna das concentrações desse metal pelo molusco, uma vez que trata-se de um micronutriente essencial ao organismo. As concentrações de Mn apresentaram fraca correlação inversa com o tamanho e o peso dos organismos.

Níquel

Bowen (1966) apresenta uma faixa bem ampla para o conteúdo de Ni em animais marinhos ($0,4 - 25 \mu\text{g.g}^{-1}$) e nenhuma das amostras aqui estudadas ultrapassa o valor superior proposto, sendo ainda bastante próximos dos valores apresentados por outros autores para moluscos marinhos (entre $0,2$ e $8 \mu\text{g.g}^{-1}$; Gordon *et al.*, 1980; Medina *et al.*, 1986; Hamilton, 1991; Carvalho & Lacerda, 1992 e Manly *et al.*, 1996, entre outros).

As concentrações de Ni nos organismos também não apresentaram correlação significativa com a fração mobilizável do sedimento, porém correlação negativa com a concentração dissolvida na água intersticial ($r = -0,987$, $p < 0,05$), sugerindo que a ingestão desse elemento pode ser devida a outras fontes.

Tabela 22: Concentrações médias e desvio padrão de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco) em amostras de *Mytella guyanensis* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC); PM = parte mole (tecidos); PD= parte deura (conchas).

Área	$\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco)					$\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido)				
	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
A1 PM	0,68	24,5	43,14	1,81	2,6	0,14	5,15	9,06	0,38	0,55
Foz	$\pm 0,06$	$\pm 3,25$	$\pm 15,53$	$\pm 0,74$	$\pm 0,21$					
PD	$8,1 \times 10^{-3}$	34,32	4,62	nd	2,5					
	$\pm 1,2 \times 10^{-3}$	$\pm 11,2$	$\pm 0,36$		$\pm 0,37$					
A2 PM	2,4	39,82	78,15	0,74	4,80	0,22	3,58	7,03	0,07	0,43
Rio Sertão	$\pm 2,16$	$\pm 5,86$	$\pm 5,65$	$\pm 0,03$	$\pm 0,86$					
PD	0,92	15,98	8,58	0,28	3,34					
	$\pm 0,05$	$\pm 1,23$	$\pm 0,81$	$\pm 0,11$	$\pm 0,27$					
A3 PM	7,58	11,02	72,35	8,76	6,52	0,67	0,97	6,37	0,77	0,57
Rio Itacorubi	$\pm 0,36$	$\pm 7,80$	$\pm 2,24$	$\pm 7,73$	$\pm 0,71$					
PD	1,06	1,8	20,7	0,41	4,79					
	$\pm 0,02$	$\pm 0,23$	$\pm 6,28$	$\pm 0,05$	$\pm 1,37$					

nd = não detectado.

Chumbo

As maiores concentrações de Pb (6,52 e 4,79 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para os tecidos e conchas, respectivamente) foram encontrados nas amostras do rio Itacorubi (A3). Os organismos apresentam-se enriquecidos em 2,4 vezes e 3,3 vezes para Pb nas áreas próxima ao rio Sertão (A2) e ao rio Itacorubi, respectivamente, quando comparados com a concentração média para organismos marinhos proposta por Bowen (1966).

As concentrações determinadas para Pb não demonstraram correlação linear significativa com o comprimento nem com o peso. As correlações encontradas entre o conteúdo de Pb nas partes moles e no sedimento e na água intersticial também não foram significativas, porém, as áreas que apresentaram as maiores concentrações nos organismos apresentaram também as maiores concentrações totais no sedimento.

Todas as correlações calculadas estão apresentadas no anexo 2.

As concentrações de Cd e Pb calculadas em base úmida para os tecidos (0,14; 0,22 e 0,67 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cd e 0,55; 0,45 e 0,57 $\mu\text{g.g}^{-1}$ na foz (A1), rio Sertão (A2) e rio Itacorubi (A3), respectivamente) estão dentro da faixa apresentada para alimento de origem marinha pela FDA (0,6 – 0,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cd e 0,4 – 0,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Pb, base úmida).

Comparando-se o conteúdo de Cd e Ni encontrado neste trabalho com os encontrados por Sierra de Ledo *et al* (1998), estudando o mesmo organismo entre 1991 e 1994, observa-se um aumento de quase 5 vezes para Cd e 2 vezes para Ni (Tabela 23).

Tabela 23: Concentrações médias de Cd e Ni em tecido de *Mytella guyanensis* do manguezal do Itacorubi, determinada em diferentes épocas

Elemento ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso seco)	1991 – 94 (Sierra de Ledo <i>et al.</i> , 1998)	1998 (Este trabalho)
Cd	0,75	3,55
Ni	2,00	3,77

Esse enriquecimento observado pode ser devido ao aumento do nível de contaminação do ecossistema, em função de maiores aportes de poluentes com o aumento da urbanização, ou a maior disponibilidade dos metais, uma vez que os organismos foram coletados em diferentes condições. Cabe ressaltar ainda que diferenças metodológicas entre os trabalhos podem influenciar nos resultados obtidos.

7.2.3– *Chasmagnatus granulata*

Os caranguejos coletados próximo ao rio sertão (A2) apresentaram o maior comprimento (37,56 cm) e maior peso úmido (13,97 g) e aqueles coletados próximo à foz, os menores (23,15 cm e 4,92 g). Os maiores teores de umidade também foram encontrados nos caranguejos do rio Sertão (A2) (71,11 de umidade total e 92,82 nas partes moles). Os valores referentes às características biométricas estão apresentados na tabela 24.

Tabela 24: Características biométricas e teores de umidade médios e desvios padrão em *Chasmagnatus granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC), PM=parte mole (tecidos).

	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Altura (mm)	Peso Úmida (g)	Teor Umidade (%)	Teor Umidade PM (%)
A1	23,15	16,85	11,275	4,92	71,11	92,82
Foz	±5,58	± 2,01	±0,97	±1,29	±3,54	± 2,76
A2	37,56	16,06	25,06	13,97	69,64	95,32
Rio Sertão	± 0,59	± 0,32	± 0,42	± 3,85	± 6,9	± 2,34
A3	27,52	17,2	14,87	5,36	51,65	88,39
Rio Itacorubi	± 3,36	± 1,4	± 0,56	± 1,45	± 6,25	± 3,71
A4	29,66	19,78	16,54	8,17	66,43	86,56
Aterro de Lixo	± 2,18	± 0,8	± 0,64	± 2,44	± 6,81	±4,68
A5	31,34	20,40	18,6	9,15	68,74	88,4
Psicultura	±3,45	±1,2	± 0,72	± 2,54	±5,89	± 6,02

Da mesma forma que para o molusco, o comprimento e o peso dos crustáceos apresentaram uma forte correlação positiva ($r= 0,999$ $p<0,05$), como esperado para organismos saudáveis.

As concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb determinadas para *C. granulata* estão apresentadas na tabela 25.

Cádmio

Os organismos coletados próximo ao rio Sertão (A2) apresentaram as maiores concentrações de Cd na parte mole ($1,75 \mu\text{g.g}^{-1}$) e as amostras da foz as menores (A1; $0,071 \mu\text{g.g}^{-1}$). Comparando-se as concentrações de Cd aqui determinadas com as propostas por Bowen (1966) para organismos marinhos ($0,15 - 3 \mu\text{g.g}^{-1}$), observa-se que os organismos não apresentam concentrações elevadas de Cd, não excedendo o valor superior para Cd em animais marinhos em nenhuma amostra.

Cádmio apresentou forte correlação tanto com o comprimento como com o peso desses organismos ($r= 0,928$ e $r= 0,902$; $p<0,05$), sugerindo o acúmulo em função da maturidade do organismo. Também foi encontrada uma forte correlação entre a concentração de Cd nos caranguejos e na parte subterrânea da *Spartina*, que pode sugerir o acúmulo desse metal por herbivoria das raízes da gramínea, ou que os dois organismos estejam sujeitos as mesmas fontes. *S. alterniflora* constitui uma das principais fontes de alimento para *C. granulata*, devido à sua alta produção de biomassa (Panitz, 1992).

Cobre

Cobre foi encontrado em altas concentrações em todas as amostras, sendo que os caranguejos da área próxima ao aterro (A4; $224,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) apresentaram as maiores e a amostra coletada próximo ao rio Sertão as menores, na parte mole ($52,9 \mu\text{g.g}^{-1}$). Todas as amostras excederam o valor superior proposto por Bowen (1966) ($4 - 50 \mu\text{g.g}^{-1}$) para organismos marinhos, em pelo menos 2 vezes, para as amostras da foz (A1), do rio

Itacorubi (A3) e da estação de Piscicultura (A5) e em mais de 4 vezes para as amostras do aterro (A4).

As concentrações determinadas no caranguejo apresentaram correlação positiva, porém, não muito significativa com a concentração determinada na fase dissolvida da água intersticial, sugerindo que essa possa ser uma fonte de metais para esses organismos.

Manganês

Os valores encontrados para Mn foram bastante altos, sendo as maiores concentrações determinadas para os caranguejos do aterro (321,4 e 482,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para as partes mole e dura, respectivamente) e as menores nas amostras da foz (A1; 70,32 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 65,47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para as partes mole e dura, respectivamente). Bowen (1966) propõe uma concentração máxima de 60 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para animais marinhos, e os resultados aqui apresentados excedem esse valor em todas as áreas.

As concentrações determinadas nesses organismos não apresentaram correlação linear com as concentrações determinadas na água intersticial, em *S. alterniflora* e na fração biodisponível do sedimento.

Níquel

Nos tecidos, Ni foi encontrado nas menores concentrações nos caranguejos do rio Sertão (A2) (1,51 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e as maiores naqueles coletados próximo ao aterro de lixo (A4) (18,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$). As concentrações determinadas para Ni não ultrapassam a concentração máxima sugerida por Bowen (1966) (25 $\mu\text{g.g}^{-1}$) em nenhuma das amostras estudadas. As correlações obtidas entre a concentração nos caranguejos e *S. alterniflora* ($r= 0,814$) indicam que esse compartimento pode ser uma fonte de Ni para *C. granulata*, ou que ambos os organismos estejam sujeitos as mesmas fontes.

Tabela 25: Concentrações médias e desvio padrão de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco); em amostras de *Chasmagnatus granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) PM = parte mole; PD= parte dura

Área		$\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso seco)					$\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso úmido)				
		Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
A1	PM	0,071	101,28	70,32	1,72	nd	0,01	7,27	5,05	0,12	0,00
Foz		$\pm 0,13$	$\pm 3,80$	$\pm 0,61$	$\pm 0,06$						
	PD	0,002	58,62	65,47	0,38	nd					
		$\pm 0,01$	$\pm 4,23$	$\pm 3,77$	$\pm 0,02$						
A2	PM	1,746	52,941	151,1	1,51	4,478	0,08	2,48	7,07	0,07	0,21
Rio Sertão		$\pm 2,95$	$\pm 6,82$	$\pm 12,3$	$\pm 0,23$	$\pm 0,23$					
	PD	0,126	32,4	164,8	0,51	nd					
		$\pm 17,7$	$\pm 2,85$	$\pm 20,4$	$\pm 0,35$						
A3	PM	0,607	141,71	202,96	3,25	nd	0,07	16,45	23,56	0,38	0,00
Rio Itacorubi		$\pm 0,007$	$\pm 3,02$	$\pm 11,95$	$\pm 0,06$						
	PD	0,183	80,9	141,99	1,53	nd					
		$\pm 0,004$	$\pm 22,1$	$\pm 46,1$	$\pm 0,16$						
A4	PM	0,424	224,5	321,36	18,9	12,7	0,06	30,17	43,19	2,54	1,71
Aterro de Lixo		$\pm 0,004$	$\pm 18,6$	$\pm 23,4$	$\pm 2,7$	$\pm 0,98$					
	PD	0,013	98,29	482,78	6,0	nd					
		$\pm 0,10$	$\pm 12,6$	$\pm 3,58$	$\pm 0,06$						
A5	PM	0,588	141,66	296,67	6,082	4,09	0,07	16,43	34,41	0,71	0,47
Piscicultura		$\pm 0,01$	$\pm 3,65$	$\pm 55,5$	$\pm 1,98$	$\pm 0,88$					
	PD	0,505	61,26	450,51	nd	0,79					
		$\pm 0,05084$	$\pm 1,14$	$\pm 89,7$		$\pm 0,03$					

Chumbo

Chumbo foi identificado apenas nas amostras do rio Sertão (A2), do aterro (A4) e da estação de Piscicultura (A5), excedendo em todos os casos a concentração proposta por Bowen para Pb em animais marinhos ($0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$), sendo o valor encontrado para as amostras do aterro mais de 25 vezes maior que esse valor.

Na foz não foi detectada a presença de Pb nos crustáceos. As concentrações de Pb determinadas na água intersticial apresentaram correlação negativa com as concentrações determinadas nos crustáceos ($r = -0,798$) e positiva com a concentração mobilizável dos sedimentos ($r = 0,771$). O sedimento parece ser uma fonte de Pb mais expressiva para esse organismo.

Todas as correlações calculadas estão apresentadas no anexo 2.

Os valores médios calculados para Cd e Pb em base úmida estão dentro dos valores encontrados em alimento marinho pela FDA (1994) ($0,6 - 0,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ para Cd e $0,4 - 0,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ para Pb, em base úmida).

Comparando-se os valores encontrados nesse trabalho para Ni e Cd no crustáceo *C. granulata* com aqueles determinados em 1994 por Sierra de Ledo *et al.* (1998) observa-se um aumento discreto das concentrações ao longo do tempo para Ni, que apresentou praticamente as mesmas concentrações médias nos dois trabalhos. Cádmio, entretanto, apresentou um aumento de 40 % comparando-se os dois trabalhos (Tabela 26).

Apesar das comparações entre resultados de diferentes autores fornecerem indicações da qualidade do ecossistema, existe a ressalva das diferentes técnicas de extração e análise utilizadas, que pode influenciar os resultados obtidos.

Tabela 26: Concentrações médias de Cd e Ni em tecido de *Chasmagnatus granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC), determinadas em diferentes épocas.

Elemento ($\mu\text{g.g}^{-1}$, massa seca)	1991 – 94 (Sierra de Ledo <i>et al.</i> , 1998)	1998 (Este trabalho)
Cd	0,50	0,69
Ni	6,00	6,30

Com base no trabalho de Branco (1998) sobre a distribuição e abundância dos Brachyura (1,6 por metro quadrado) no manguezal do Itacorubi, onde *C. granulata* foi a espécie de maior abundância, representando 32,4% do total e nas determinações de peso úmido (8,3 g) e concentrações médias de metais, pode-se ter uma estimativa da contribuição dessa espécie para a ciclagem de metais no manguezal. Os valores referentes à esses cálculos, baseando-se na área total do manguezal estimada por Panitz (1993) (1552000 m^2) estão apresentados na tabela 27.

Tabela 27: Contribuição de *C. granulata* para a ciclagem de metais no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). A contribuição total refere-se à abundância desse organismo em toda a área do manguezal.

Elemento	Contribuição relativa ($\mu\text{g.m}^{-2}$)	Contribuição Total (g)
Cd	0,64	0,99
Cu	148,01	229,72
Mn	349,80	542,89
Ni	6,60	10,25
Pb	8,22	12,75

7.3- Bioacumulação

7.3.1- *Spartina alterniflora*

A parte subterrânea das plantas apresentou maiores fatores de concentração na maioria dos casos, sendo exceção Cd para as áreas localizada junto ao rio Sertão (A2), ao rio Itacorubi (A3) e ao aterro (A4); Mn para a área localizada próximo à foz (A1) e Pb em quase todas as áreas. Em relação à água intersticial, a área situada próximo ao rio Sertão apresentou o maior fator de concentração para todos os metais estudados (Figura 11).

Analisando-se os FCs calculados através da concentração biodisponível de metais do sedimento (Figura 12) não observou-se nenhum padrão de distribuição pelas áreas estudadas. Todas as amostras apresentaram maiores fatores de concentração na parte subterrânea das plantas, com exceção de Cu nas amostras da estação de piscicultura (A5).

As amostras da foz (A1) apresentaram os maiores fatores de concentração para Cu (201,6), as do rio Itacorubi (A3) para Ni (14,9) e Pb (16,8) e o aterro para Cd (529). De forma geral, os menores fatores de concentração pelo sedimento foram apresentados para Ni e Pb.

Os fatores de concentração aqui determinados para Mn em *S. alterniflora* são bastante próximos do determinado para *Rhizophora mangle* por Lacerda (1998), em manguezal do sudeste do Brasil. Os valores encontrados para Cu e Pb, entretanto são muito maiores nesses estudo (FC = 0,1 – 201,6 para Cu e FC = 0,5 – 16,8 para Pb) do que os determinados no estudo acima citado (< 0,01 para Cu e Pb, ver Anexo 3).

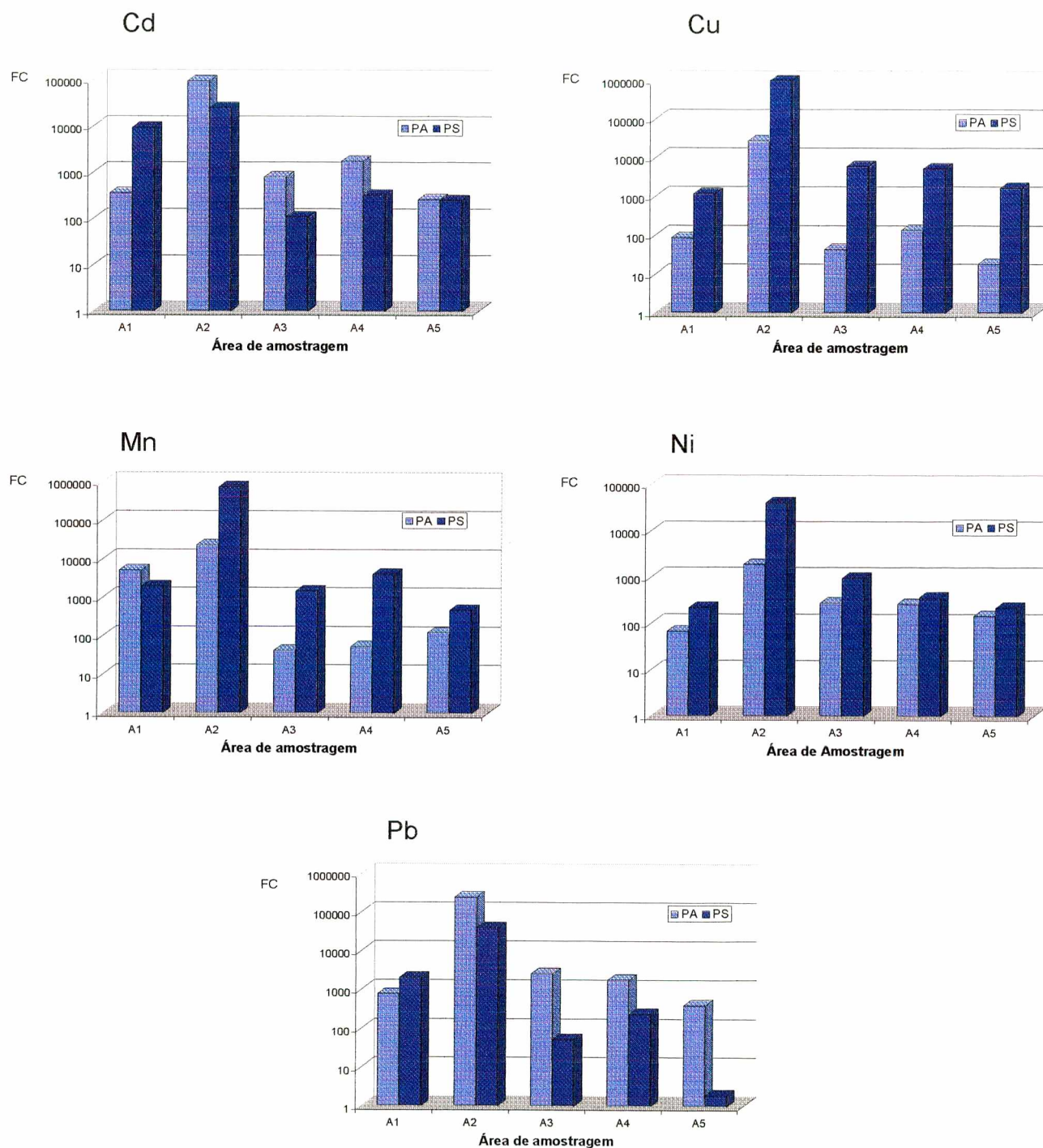


Figura 11: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Spartina alterniflora*, em função da água intersticial manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC. PA= parte aérea; PS= parte subterrânea.

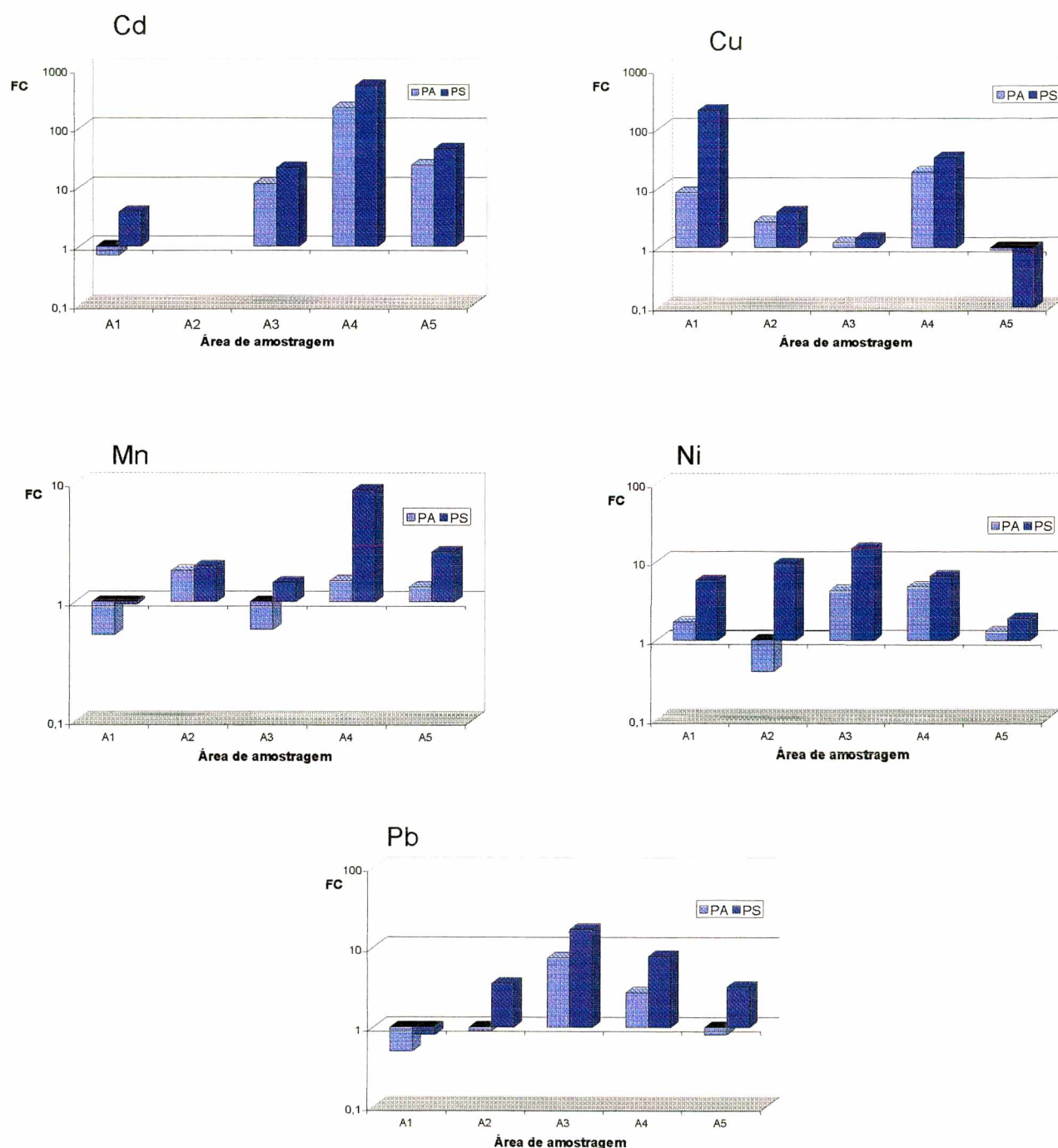


Figura 12: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Spartina alterniflora*, em função do sedimento (fração mobilizável) do manguezal do Itacorubi, SC. PA= parte aérea; PS= parte subterrânea.

7.3.2- *Mytela guyanensis*

Os fatores de concentração calculados em função da água intersticial apresentam valores mais altos que os calculados em função do sedimento em todos os casos. Os moluscos coletados próximo ao rio Sertão (A2) apresentaram a maior bioacumulação em função da concentração de metais dissolvidos na água intersticial para todos os metais (FC= $1,96 \times 10^5$ para Cd; FC= $4,15 \times 10^4$ para Cu; FC= $1,43 \times 10^4$ para Mn; FC= $1,12 \times 10^3$ para Ni e FC= $1,36 \times 10^5$ para Pb). As amostras da foz (A1) apresentaram os menores fatores de concentração para Cd (FC= 2270), Ni (FC= 26,8) e Pb (FC= 274) e as coletadas próximo ao rio Itacorubi (A3) para Cu (FC=32,5) e Mn (FC= 31,7) em função da água intersticial (Figura 13).

Todos os fatores de concentração aqui determinados se encontram abaixo daqueles apresentados por Reeve (1994) (Anexo 3), para moluscos em função da água em sua vizinhança (Cd: FC = 2260000; Mn: FC = 55500; Ni: FC= 12000; Pb: FC = 291500).

Em relação ao sedimento, as amostras coletadas próximo à foz (A1) apresentaram menor fator de concentração para todos os metais, com exceção de Cu, que foi menor nas amostras do rio Itacorubi (A3) (0,88) (Anexo 3).

Os moluscos coletados próximo ao rio Sertão (A2) apresentaram a maior bioacumulação pelos sedimentos para todos os metais, e Cd não foi detectado na fração de sedimento analisada para essa área, não sendo possível o cálculo do fator de concentração (Figura 14).

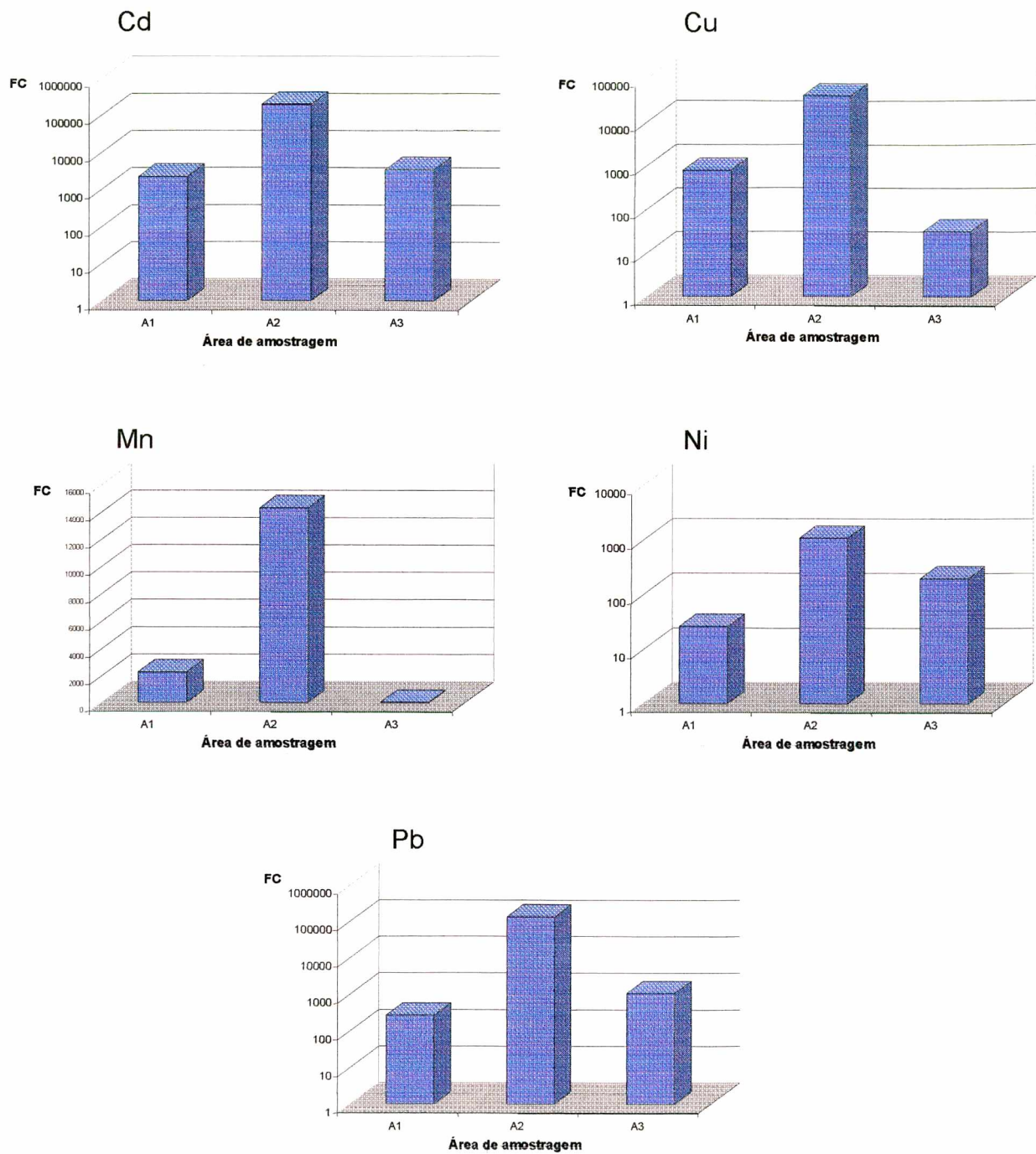


Figura 13: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Mytella guyanensis* em função da água intersticial do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC. FC = fator de concentração.

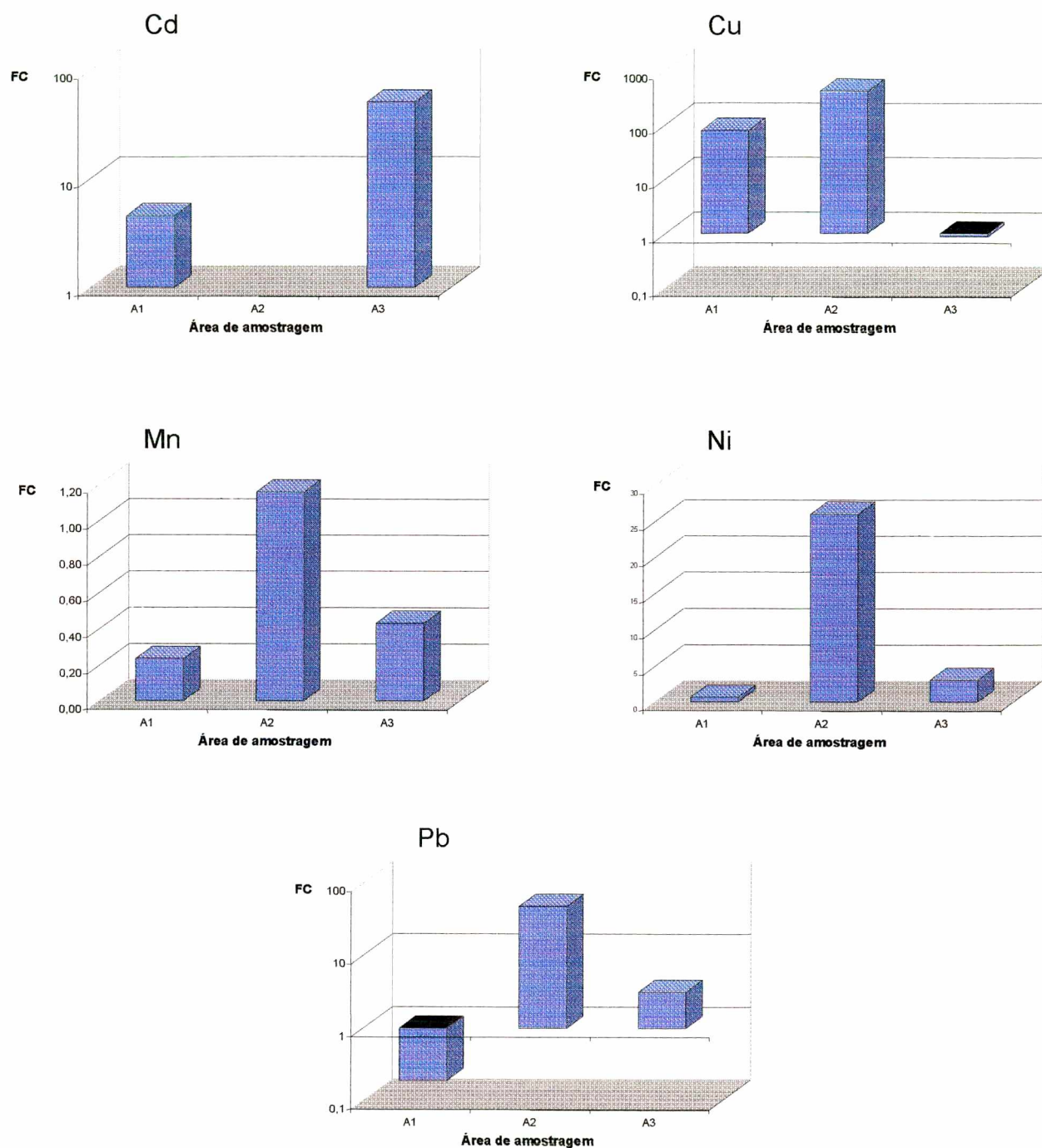


Figura 14: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Mytella guyanensis*, em função do sedimento do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC. FC = Fator de concentração.

7.3.3- *Chasmagnatus granulata*

Os caranguejos coletados próximo ao rio Sertão (A2) apresentaram o maior fator de concentração em função da água intersticial para todos os metais estudados. Para Cd e Ni, a menor bioacumulação foi apresentada pelos organismos coletados próximo à foz (A1) (FC= 238 e FC= 25,4, respectivamente) e para Cu e Pb pelos organismos coletados na estação de Piscicultura (A5) (FC= 357 e FC= 149, respectivamente). Os caranguejos do rio Itacorubi (A3) apresentaram os menores fatores de concentração para Mn (FC= 88,8), seguidos por aqueles coletados próximo à foz (A1). Os fatores de concentração para *C. granulata* em função da água intersticial estão apresentados na figura 15 (valores no Anexo 3).

Em relação à concentração encontrada nos sedimentos, os maiores fatores de concentração são novamente encontrados nas amostras da área próxima ao rio Sertão (A2), com exceção de Mn e Cd, sendo que o segundo não foi detectado nas amostras de sedimento. Os caranguejos coletados próximo à foz (A1) apresentaram os menores fatores de concentração para Cd, Mn e Ni, e para Pb esse fator não foi calculado por não ter sido detectado Cd nas amostras do crustáceo. O menor fator de concentração para Cu foi determinado na amostra coletada próximo ao rio Itacorubi (A3). Os fatores de concentração em *C. granulata* em função do sedimento estão apresentados na figura 16 (valores no Anexo 3).

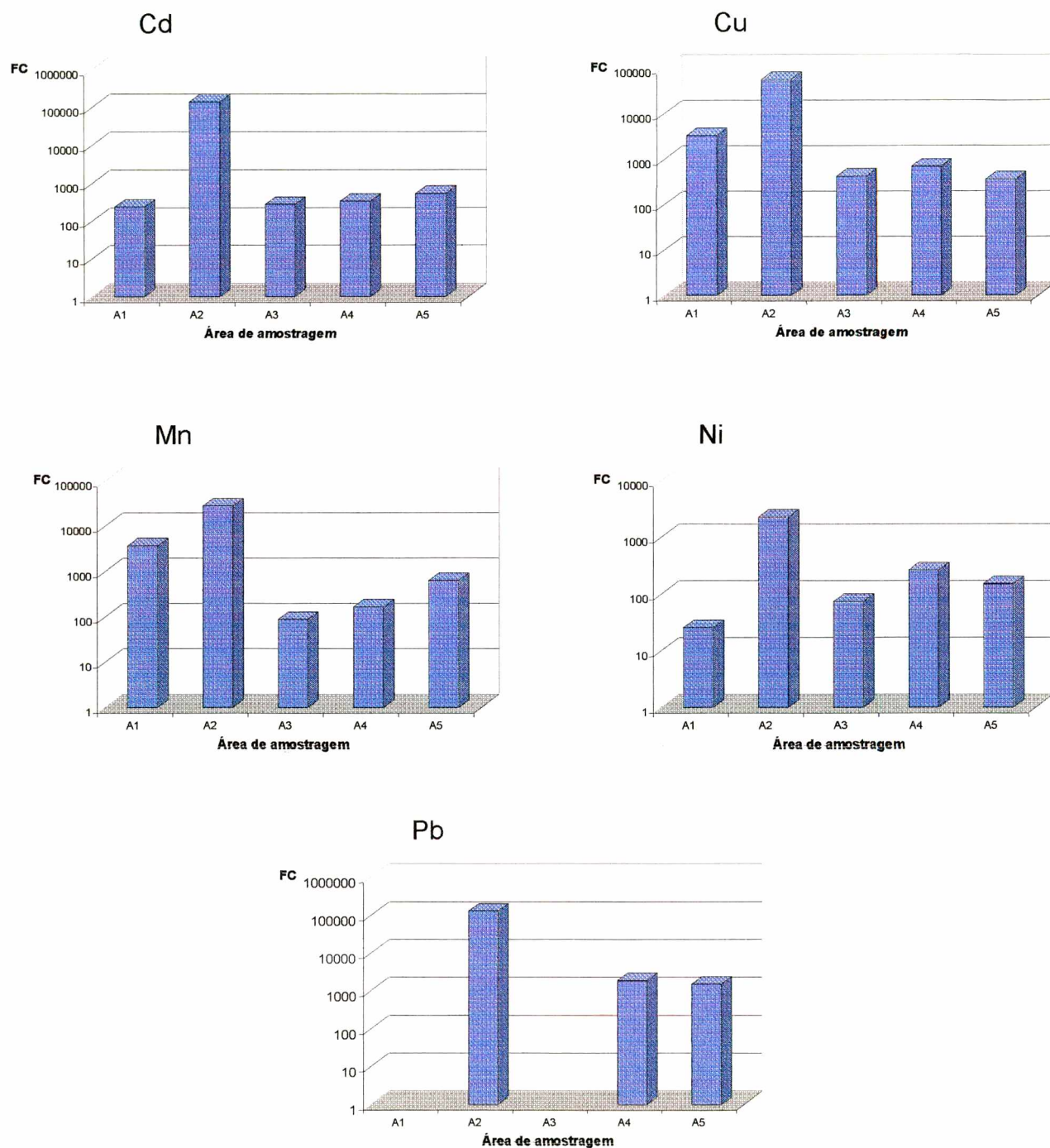


Figura 15: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Chasmagnatus granulata* em função da água intersticial do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC. FC = Fator de concentração.

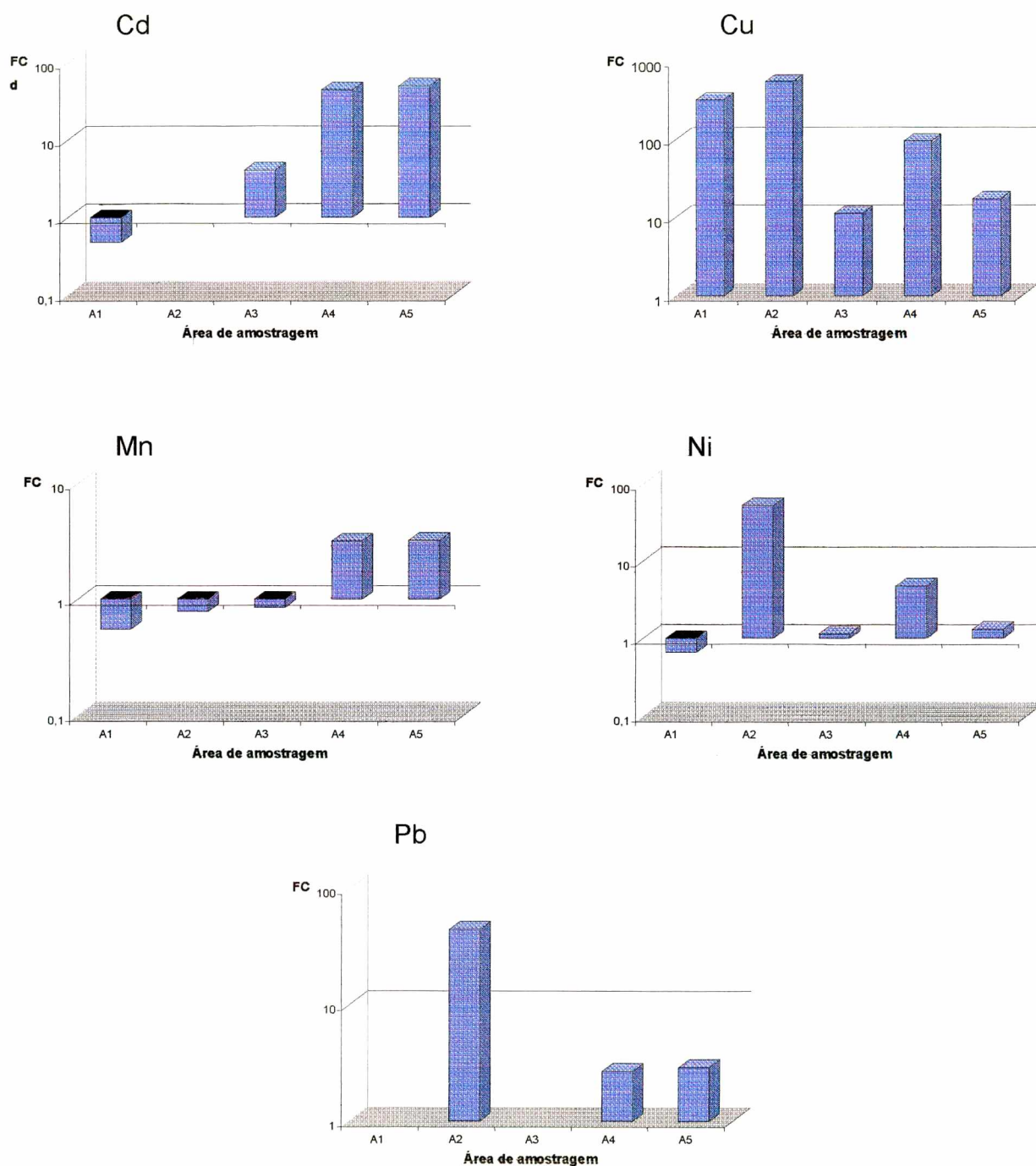


Figura 16: Fator de concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Chasmagnatus granulata* em função do sedimento do manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC. FC = Fator de concentração.

7.4- Considerações Finais

♦ Dentre os compartimentos estudados, a água intersticial apresentou a menor concentração de todos os metais analisados, devido à permanência dos metais ligados fortemente ao sedimento, sob as condições redutoras do manguezal.

♦ O sedimento apresentou-se como o maior reservatório de metais para todos os metais estudados, com exceção de Cd. Essa observação reforça o papel do manguezal como barreira biogeoquímica, indicando que os metais ficam aprisionados nos sedimentos sob formas não biodisponíveis, o que justifica as baixas concentrações de metais na biota.

♦ Entre os compartimentos bióticos, *S. alterniflora* apresentou as maiores concentrações médias de Cd, e *C. granulata* as menores. O molusco *M. guyanensis* apresentou concentrações relativamente altas desse metal, porém, não acima das comumente encontradas na literatura, mesmo para áreas não poluídas. Tanto o molusco como a gramínea apresentaram concentrações médias desse elemento mais altas que os sedimentos, demonstrando sua capacidade de bioacumulação.

♦ Para Cu e Mn, entre os compartimentos bióticos estudados, *C. granulata* foi o que apresentou as maiores concentrações, e *M. guyanensis* as menores, sugerindo que o crustáceo e a gramínea estão mais sujeitos a bioacumular as substâncias presentes nos sedimentos, enquanto o molusco, por ser filtrador, está mais sujeito à assimilação dos metais presentes nas águas intersticiais e de maré. *S. alterniflora* apresentou as maiores concentrações de Ni dentre os organismos analisados e *M. guyanensis* as menores. Chumbo também foi encontrado nas maiores concentrações nas amostras da gramínea, enquanto o molusco e o crustáceo apresentaram concentrações baixas e semelhantes.

♦ Através dos valores calculados para a contribuição na reciclagem de metais dentro do ecossistema, *S. alterniflora* apresentou valores muito superiores aos de *C.*

granulata, apesar deste apresentar concentrações mais altas para Cu e Mn, devido, principalmente, à sua abundância e à alta produtividade dos marismas associados ao manguezal.

♦ A distribuição dos metais entre as áreas estudadas para cada compartimentos está apresentada na tabela 28 e nas figuras 17, 18,19,20, 21 e 22.

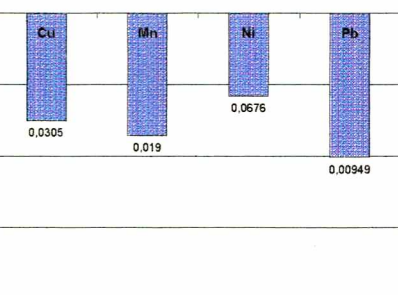
♦ A maior fonte de Cd parece ser o aterro de lixo, pois, as amostras de sedimento e *S. alterniflora* de suas imediações apresentam as maiores concentrações desse metal entre as áreas estudadas. A foz também apresenta concentrações relativamente altas no sedimento, porém, estas parecem estar fortemente imobilizadas, pois, a biota dessa região apresentou as menores concentrações de Cd. O mesmo pode-se dizer de Cu, que apesar de apresentar as maiores concentrações totais nos sedimentos nessa área apresentou concentrações potencialmente biodisponíveis relativamente baixas, sendo o mesmo observado para a biota.

♦ Apesar de Mn ocorrer naturalmente em altas concentrações nos sedimentos, a região próxima ao aterro apresentou concentrações muito mais altas que as outras áreas, da mesma forma que *S. alterniflora* e *C. granulata*. Essas observações sugerem que o aterro de lixo constitua uma fonte de Mn para o ecossistema, porém, não apresentando grande risco à biota, uma vez que Mn é um micronutriente essencial e a maioria dos organismos apresentam alguma regulação das concentrações desse metal nos seus tecidos.

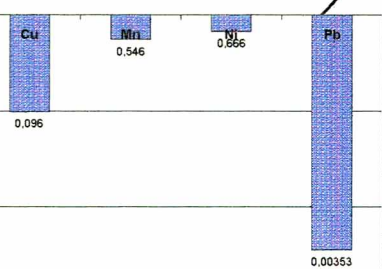
♦ Da mesma forma, Pb parece ser proveniente, principalmente, do aterro de lixo, porém, na estação de piscicultura, que não apresentou altas concentrações desse metal no sedimento nem na água intersticial, as partes duras do crustáceo apresentaram altas concentrações desse metal, que pode ser devido à bioconcentração ou ao fato de não se tratar de um organismo sésil.

✦ Apesar de a área próxima ao rio Sertão apresentar concentrações totais relativamente baixas de metais nos sedimentos, a porcentagem biodisponível e as concentrações nos organismos foram bastante altas para quase todos os metais, sugerindo que o substrato nessa região não está imobilizando efetivamente os metais sob formas não disponíveis, podendo apresentar risco para a biota.

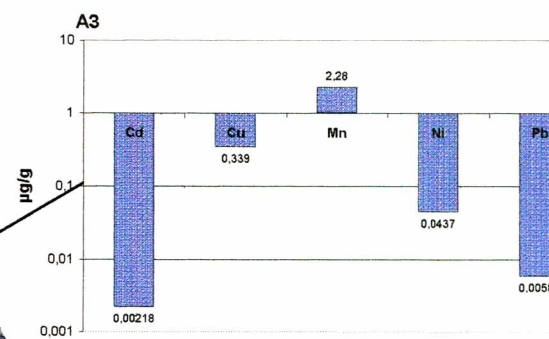
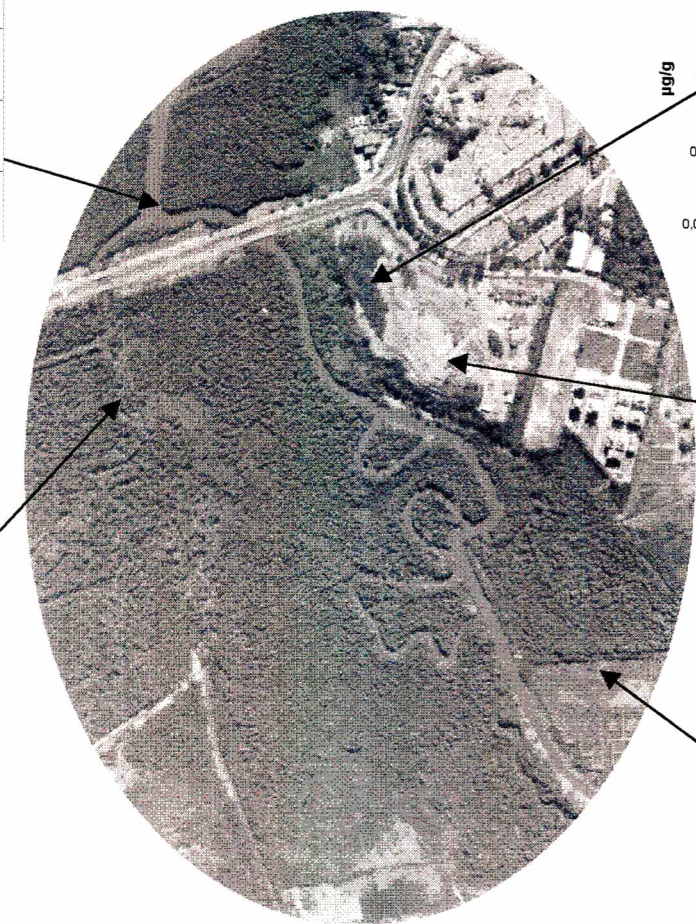
✦ As principais vias de assimilação de metais pelos organismos estudados estão apresentadas na figura 23 e os principais processos que podem ocorrer com metais em *S. alterniflora* estão apresentados na figura 24.



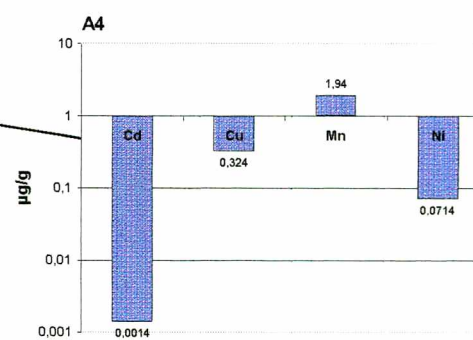
Metal



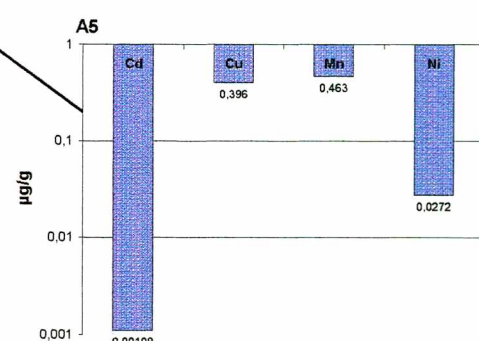
Metal



Metal

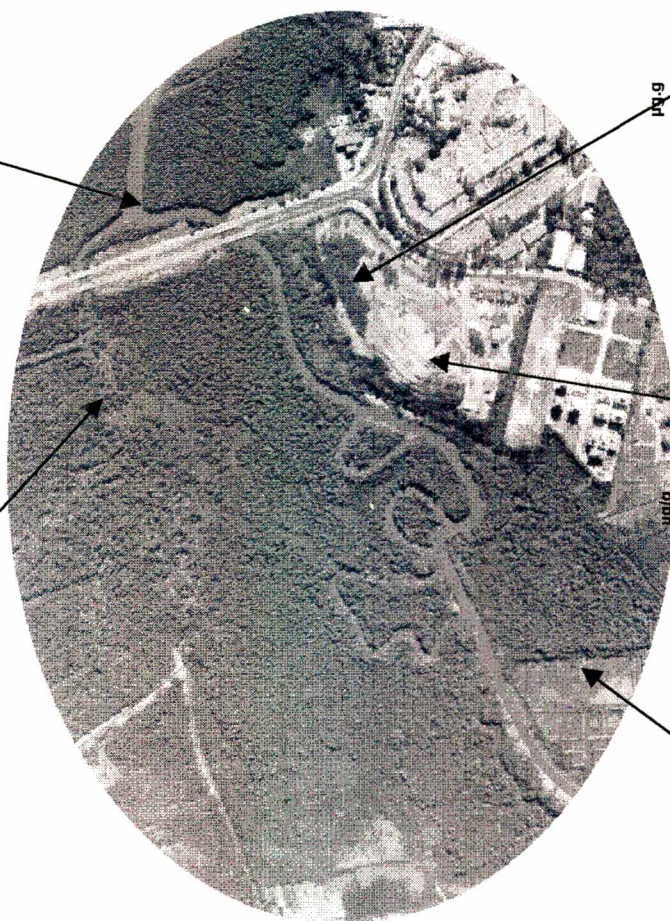
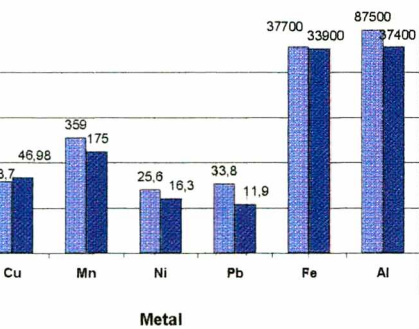
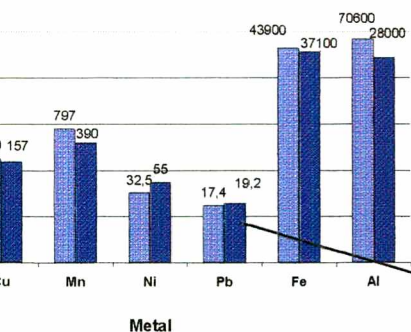


Metais



Metal

7: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).



0 - 2 cm

2 - 10 cm

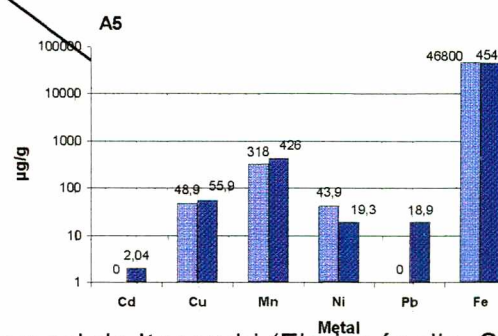
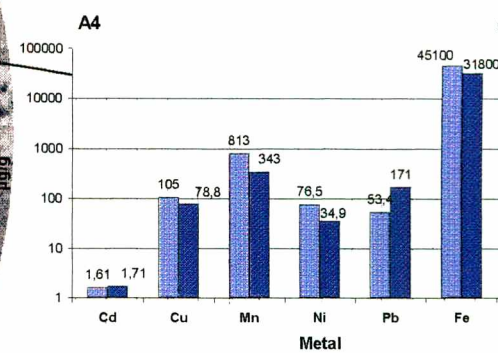
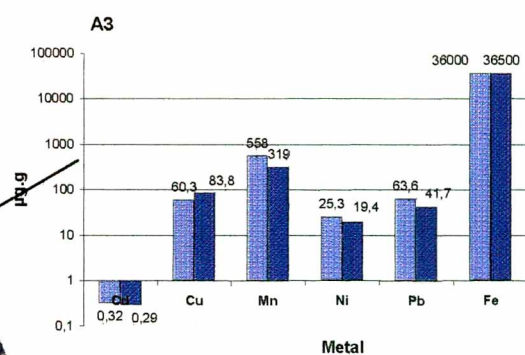
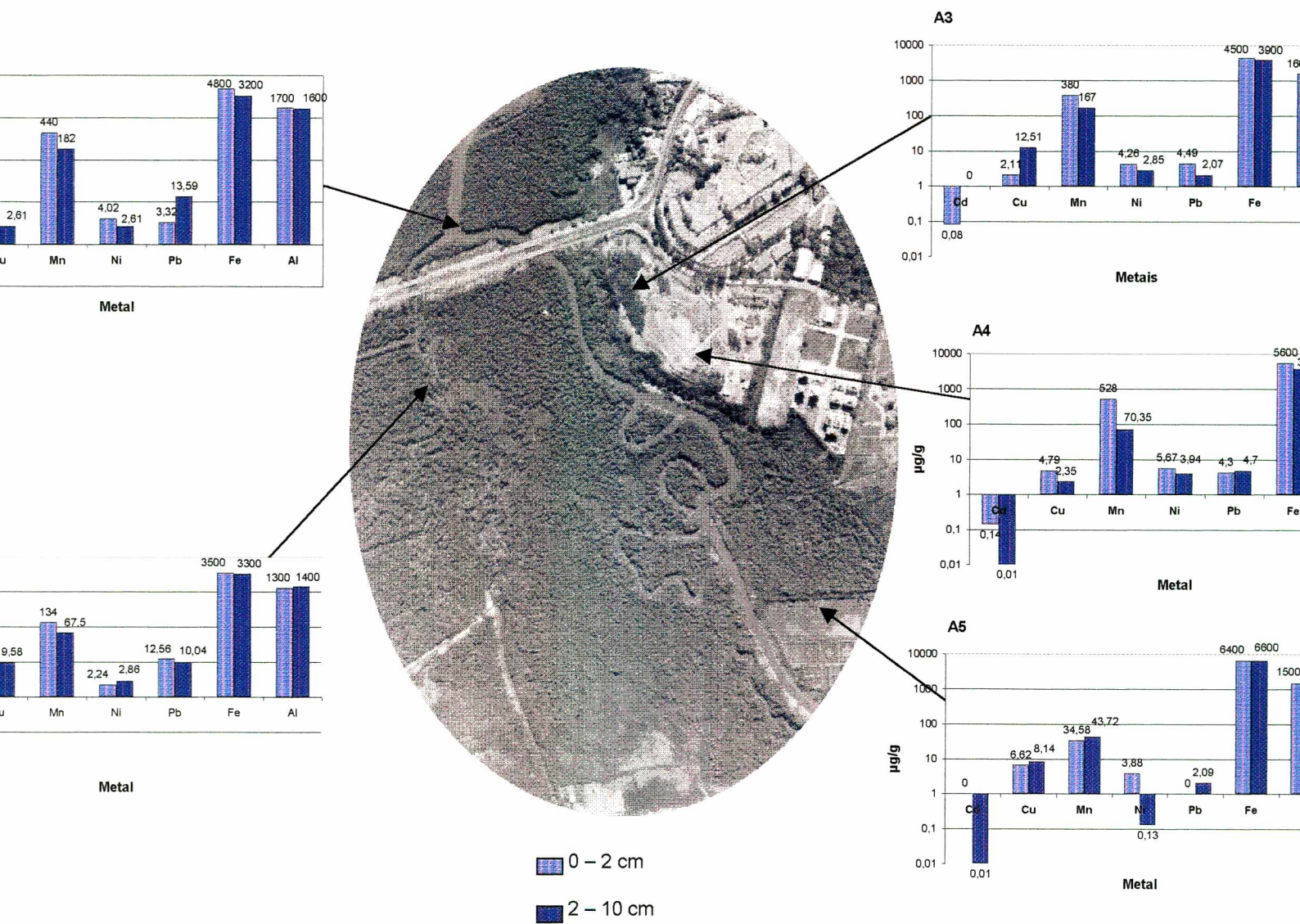
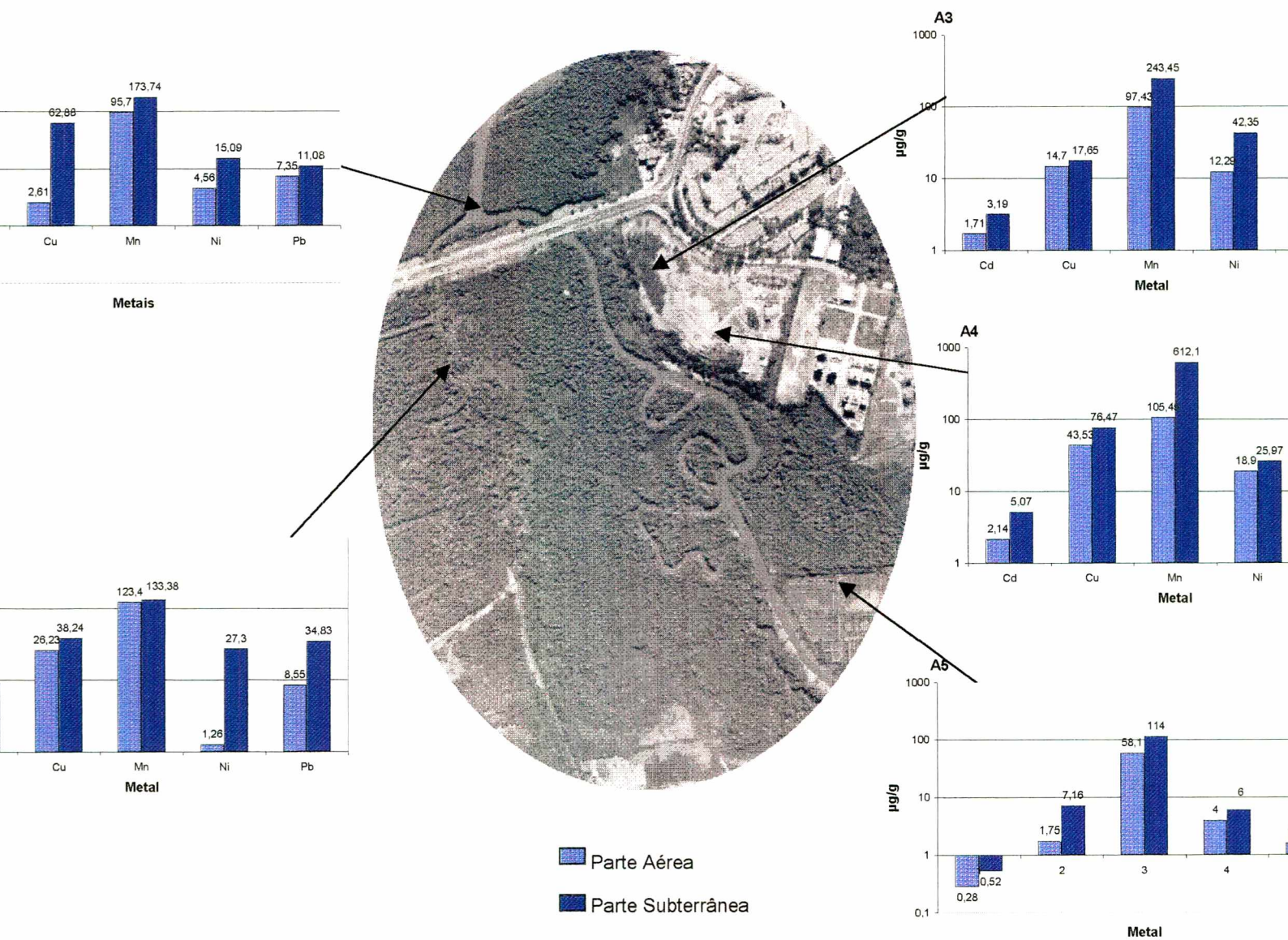


Figura 8: Concentrações totais de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe e Al no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, S



9: Concentrações potencialmente biodisponíveis de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe e Al no sedimento do manguezal do (Joaquim Nogueira, Florianópolis, SC).



Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Spartina alterniflora* no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

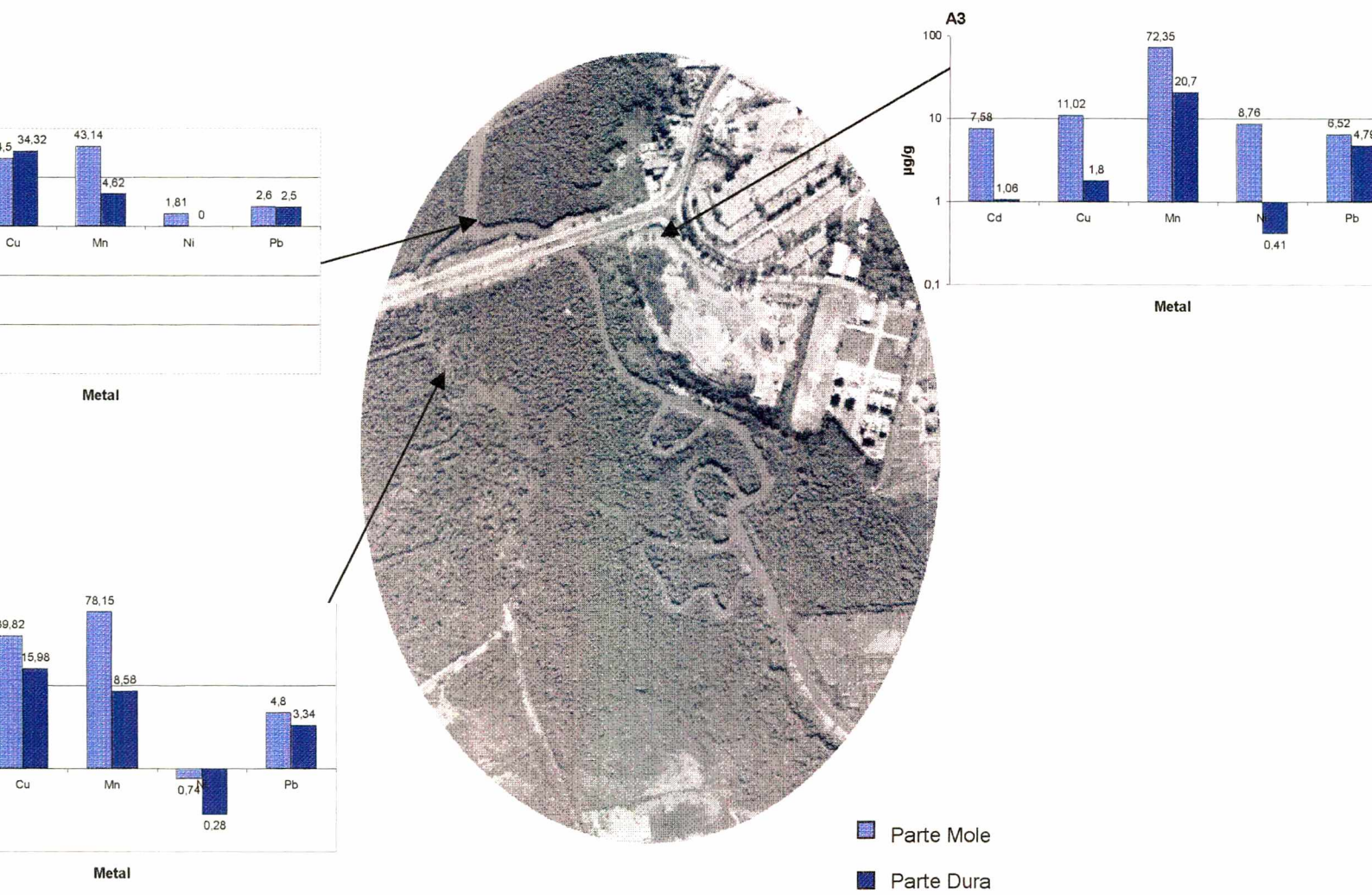
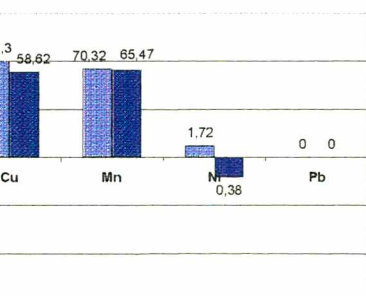
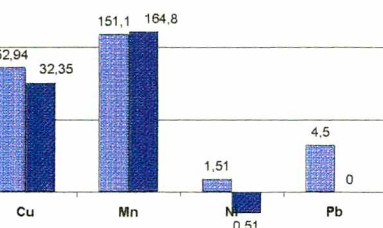


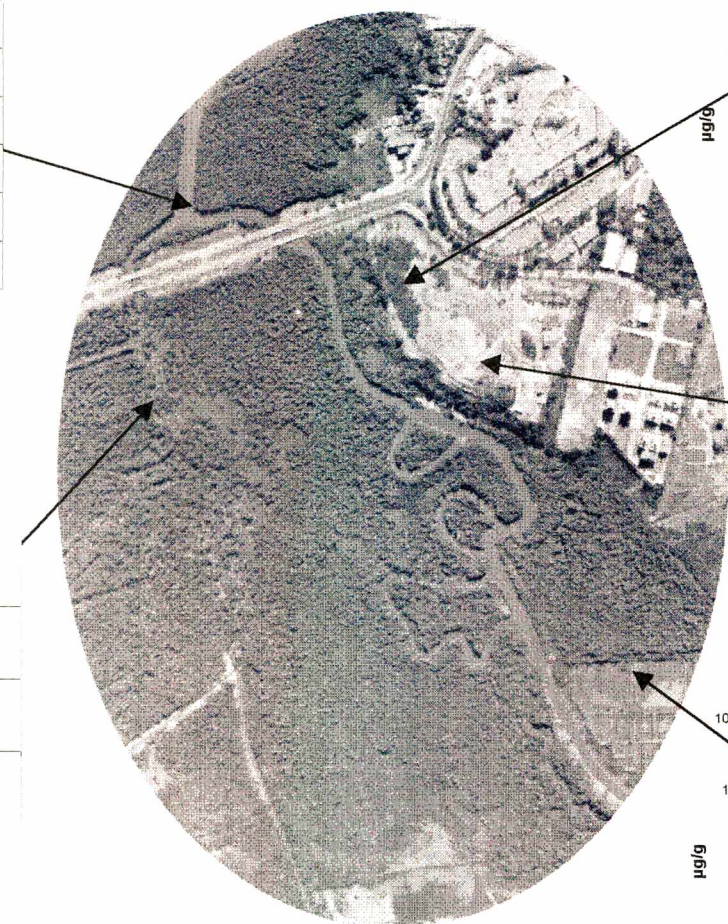
Figura 21: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Mytella guyanensis* no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).



Metal

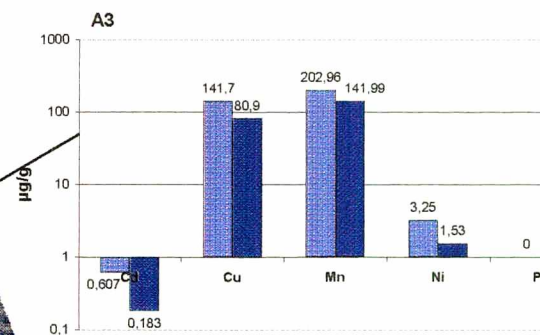


Metal

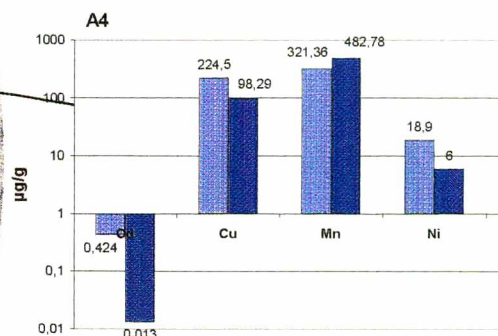


Parte Mole

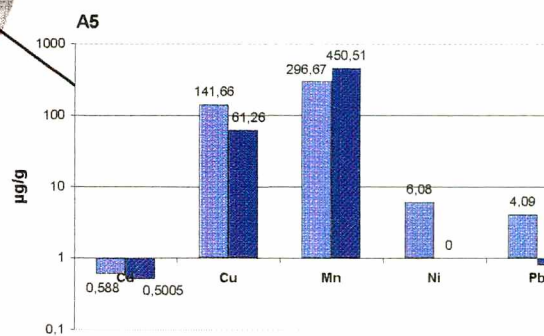
Parte Dura



Metal



Metal



Metal

22: Concentrações de Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em *Chasmagnatus granulata* no manguezal do Itacorubi (Florianópolis)

Tabela 28: Distribuição dos metais entre as áreas estudadas do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC) para cada compartimento.

	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Fe	Al
Água	A3>A4≡A2>A5>A1	A5≡A4≡A3>A2>A1	A3>A4>A2>A5>A1	A4>A1≡A2>A3>A5	A1>A4>A3>A2>A5		
Intersticial							
Sedimento							
Total							
0 – 2 cm	A4>A2≡A3>A1>A4	A1>A4>A3>A5>A2	A4>A1>A3>A2>A5	A4>A5>A1>A3≡A2	A3>A4>A2>A1>A5	A5>A4>A1>A2>A3	A4>A2>A3>A5>A1
2 – 10 cm	A1>A5>A4>A3>A2	A1>A4>A3>A5>A2	A5>A1>A4>A3>A2	A1>A4>A3≡A5>A2	A4>A3>A1≡A2≡A5	A5>A1>A3>A2>A4	A4>A5>A3>A2>A1
Mobilizável							
0 – 2 cm	A4>A3>A2A1≡A5	A2>A5>A1>A4>A3	A4>A1>A3>A2>A5	A4>A3>A1>A5>A2	A2>A3>A4>A1>A5	A5>A4>A1>A3>A2	A4>A1>A3>A5>A2
2 – 10 cm	A1>A4≡A5>A2≡A3	A3>A2>A5>A1>A4	A1>A3>A4>A2>A5	A4>A5>A2≡A3>A1	A1>A2>A4>A3≡A5	A4>A3≡A1>A5≡A2	A4>A3≡A1>A5≡A2
<i>S. alterniflora</i>							
PA	A4>A3>A2>A5>A1	A4>A2>A3>A1>A5	A2>A4>A3>A1>A5	A4>A3>A1>A5>A2	A3>A4>A2>A1>A5		
PS	A2>A4>A3>A1>A5	A4>A1>A2>A3>A5	A4>A3>A1>A2>A5	A3>A2>A4>A1>A5	A4>A2≡A3>A1>A5		
<i>M. guyanensis</i>							
PM	A3>A2>A1	A2>A1>A3	A2>A3>A1	A3>A1>A2	A3>A2>A1		
PD	A3>A2>A1	A1>A2>A3	A3>A2>A1	A3>A2>A1	A3>A2>A1		
<i>C. granulata</i>							
PM	A2>A3>A5>A4>A1	A4>A3≡A5>A1>A2	A4>A5>A3>A2>A1	A4>A5>A3>A1>A2	A4>A2>A5>A1≡A3		
PD	A5>A3>A2>A4>A1	A4>A3>A5>A1>A2	A4>A5>A2>A3>A1	A4>A3>A2>A1>A5	A5>A4≡A3≡A2≡A1		

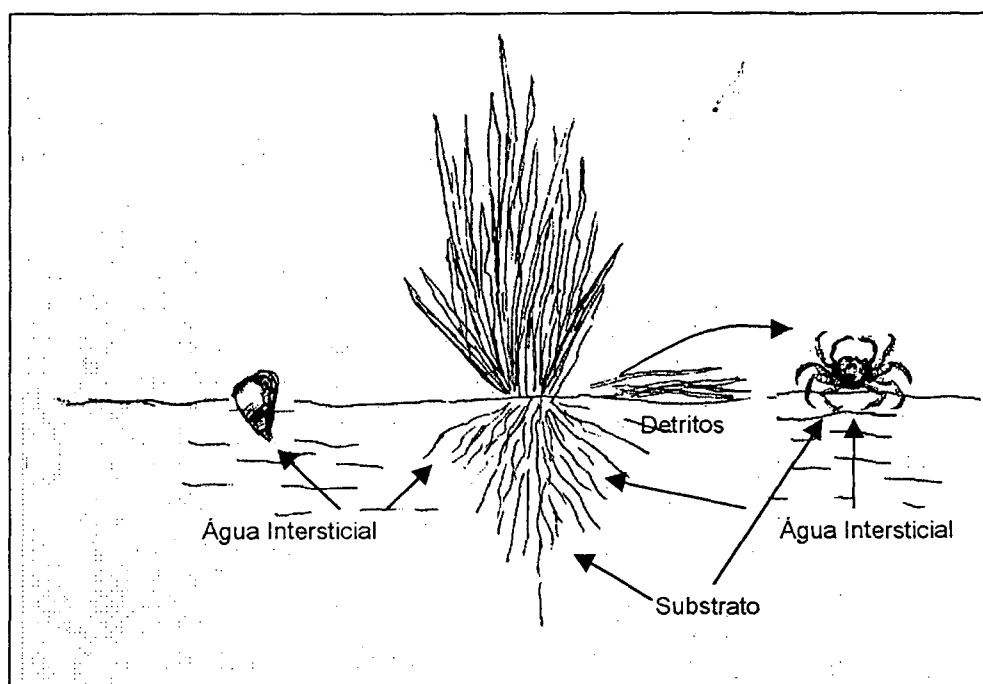


Figura 23: Principais vias de ingestão de metais pelos compartimentos bióticos estudados no manguezal do Itacorubi.

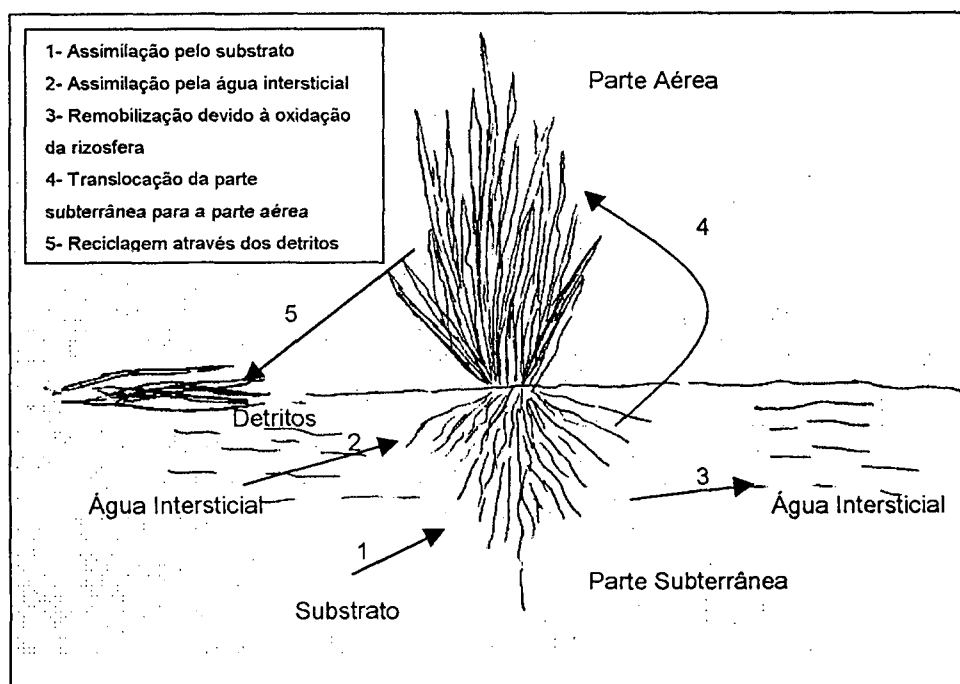


Figura 24: Principais processos envolvendo metais em *Spartina alterniflora*.

8- CONCLUSÕES

8.1- Fatores Abióticos

♦ A água intersticial do manguezal do Itacorubi apresentou concentrações relativamente altas para todos os metais estudados, demonstrando a sua importância na remobilização dos metais do sedimento. O principal fator identificado como controlador da solubilização de metais nas águas intersticiais foi o pH. As concentrações de Cd e Pb parecem ser influenciadas também pelo Eh.

♦ Foi observado o decréscimo das concentrações dos metais estudados na água intersticial do interior do manguezal em direção à zona costeira, principalmente, através da análises de Cd, Cu e Mn.

♦ A adsorção na fração mais fina do sedimento parece ser o principal fator responsável pela imobilização de Cu e Ni no sedimento. A imobilização de Cd parece se dar principalmente pela formação de sulfetos, e Pb pela formação de compostos de Fe.

♦ O manguezal do Itacorubi comporta-se como barreira biogeoquímica ao aporte antrópico de metais, o que é verificado, comparando-se as concentrações de metais totais e de metais potencialmente biodisponíveis determinadas para as amostras de sedimento. A concentração de metais totais é muito maior na maioria dos casos, indicando que os elementos estudados encontram-se fortemente ligados, imobilizados no sedimento, não interferindo no desenvolvimento da biota ou no transporte para áreas adjacentes.

♦ A foz do manguezal do Itacorubi parece estar sujeita à outras fontes de poluição, além do aterro, como visto através do enriquecimento dos sedimentos nessa área em relação ao decréscimo verificado na região compreendida entre ela e o aterro de lixo.

♦ A área mais contaminada por metais foi aquela próxima ao aterro de lixo, com exceção de Cu, que foi encontrado em maiores concentrações na área próxima à foz do rio Itacorubi. ✓

♦ A principal fonte de Cd, Mn, Ni e Pb para o manguezal parece ser o aterro de lixo, enquanto, a baía Norte adjacente pode ser responsável pelo aporte de Cu e com menor importância de Cd. ✓

♦ A maior disponibilidade dos metais presentes no sedimento, porém, foi determinada na área próxima às margens do rio Sertão, principalmente para Cu, Ni e Pb, provavelmente como resultado de alterações físico-químicas no substrato, devido à drenagem dos canais naturais e abertura de canais artificiais, que conduzem esgotos domésticos. Apesar das concentrações totais encontradas no sedimento serem menores que nas outras áreas, os metais presentes no sedimento dessa área representam maior risco para a biota que áreas com concentrações totais de metais mais altas. ✓

♦ O manguezal do Itacorubi apresentou um enriquecimento de 1,8 vezes para Cd e 8,7 vezes para Ni, comparando-se os resultados atuais com os determinados em 1992. Em relação aos valores determinados em 1995, os valores atuais apresentaram um enriquecimento de 11 vezes para Cd, 2,6 vezes para Cu e 2 vezes para Ni, observando-se, porém, um pequeno decréscimo nas concentrações de Pb. ✓

♦ O sedimento do manguezal do Itacorubi apresentou concentrações totais mais altas de Cd, Cu, Ni e Pb que outros manguezais da ilha de Santa Catarina (manguezais de Ratoes e Rio Tavares), porém, através do cálculo do fator de enriquecimento com base nos valores do folhelho médio, o ecossistema apresenta contaminação apenas por Cd, Cu e Pb, podendo ser classificado como moderadamente poluído. ✓

♦ O índice de geoacumulação calculado para o manguezal do Itacorubi indica contaminação moderada por Cd e poluição pouco significativa por Cu e Pb. ✓

♦ Os principais fatores responsáveis pela imobilização dos metais no sedimento parecem ser a precipitação como sulfetos, a formação de complexos com a matéria orgânica e a adsorção na fração mais fina do sedimento.

♦ A análise do testemunho coletado próximo ao aterro de lixo demonstrou a importância da migração vertical dos metais através da coluna de sedimento, até sua imobilização nas frações mais profundas e reduzidas. Essa percolação pode resultar na contaminação do lençol freático, principalmente, em áreas alagadas, onde eles ocorrem próximo à superfície. Manganês foi o único metal a apresentar concentrações maiores na primeira camada do testemunho, o que pode ser devido à formação de hidróxidos e óxidos de Mn em condições mais oxidantes e à remobilização das camadas mais profundas e reduzidas do sedimento.

♦ Quando se compara as concentrações determinadas na lixívia e nos sedimentos do testemunho, observa-se que as concentrações determinadas no sedimento são muito maiores que as determinadas na lixívia, sugerindo o comportamento do sedimento como concentrador dos metais e ao mesmo tempo, como meio de transporte dos metais para as camadas mais profundas.

8.2- Fatores bióticos

♦ Em *S. alterniflora* foram determinadas maiores concentrações na parte subterrânea que na parte aérea da planta em todos os casos. Todas as amostras desta gramínea apresentaram também maiores fatores de concentração na parte subterrânea que na parte aérea para todos os metais estudados, com exceção de Cu.

♦ As concentrações de metais em *S. alterniflora* são relacionadas tanto com a água intersticial como com as concentrações biodisponíveis do sedimento. A água intersticial parece ser uma fonte de metais para a gramínea mais importante que os sedimentos, porém, os metais imobilizados no sedimento podem ser remobilizados para as águas

intersticiais através da oxidação da rizosfera. As altas concentrações biodisponíveis de Fe determinadas na área próxima à foz podem ser devidas à proximidade de bancos de *S. alterniflora*, que além de poder remobilizar o Fe em sua rizosfera é dependente de altas concentrações desse metal.

♦ *S. alterniflora* apresentou neste estudo concentrações maiores de Cd, Cu e Ni do que em estudos anteriores, indicando um maior exposição da espécie a esses metais atualmente. As concentrações de Pb na gramínea, porém, foram menores que as determinados anteriormente, o que sugere um decréscimo na contaminação do ecossistema por esse metal.

♦ *S. alterniflora* constitui um importante transportador e reciclador de metais no manguezal do Itacorubi devido a sua alta produtividade e às concentrações relativamente altas que pode bioacumular nas áreas mais degradadas.

♦ A gramínea estudada demonstrou potencial para ser utilizada como bioindicador, pois reflete tanto a biodisponibilidade dos metais, principalmente para Cd, Mn e Ni, do sedimento como a bioacumulação, de maior significado toxicológico do que as análises de sedimento. Além disso, as concentrações determinadas variaram significativamente entre as áreas mais contaminadas e as mais íntegras. *S. alterniflora*, porém, não deve ser empregada como o único bioindicador da qualidade do ecossistema, uma vez que apresenta mecanismos de defesa contra o acúmulo de altas concentrações de metais em seus tecidos, como a perda de folhas.

♦ A principal via de assimilação de metais em *S. alterniflora* se dá através do sistema de raízes, onde tende à acumular maiores concentrações, com possível translocação subsequente para as partes aéreas. Essa assimilação, entretanto, depende de muitos fatores interdependentes, como a biodisponibilidade dos metais, frequência de inundação pelas marés, salinidade, pH e Eh do substrato.

♦A principal via de assimilação de Cd por *M. guyanensis* foi a fase dissolvida na água intersticial. Entretanto, para Ni e Cu as concentrações na água e no molusco apresentaram comportamento contrário, o que sugere que o molusco pode estar ingerindo metais de outras fases não dissolvidas presentes na água intersticial.

♦A bioacumulação de Ni por *M. guyanensis* mostrou ser dependente da maturidade dos indivíduos e não função direta da concentração na água intersticial.

♦As concentrações de Cd e Pb em *M. guyanensis* calculadas em base úmida para os tecidos estão dentro da faixa apresentada para alimento marinho pela FDA, indicando que apesar da contaminação do sedimento do ecossistema, esse não apresenta riscos para a biota e seus recursos vivos ainda podem ser utilizados na alimentação humana.

♦Os moluscos coletados próximo ao rio Sertão apresentaram os maiores fatores de concentração tanto em função da água intersticial como em função do sedimento, entre as áreas estudadas, para todos os metais.

♦Todos os fatores de concentração aqui determinados encontraram-se abaixo daqueles apresentados pela literatura.

♦O molusco estudado apresentou capacidade de acumular substâncias tóxicas em níveis superiores aos encontrados no sedimento, o que indica a integração das concentrações presentes nos compartimentos abióticos, podendo ser utilizado como bioindicador. Entretanto, *M. guyanensis* parece refletir melhor as concentrações encontradas na água intersticial que na fração biodisponível do sedimento.

♦No crustáceo *C. granulata* uma importante via de ingestão de metais pode ser o consumo de *S. Alterniflora*, principalmente para Ni e Cd, além do sedimento e da água intersticial.

♦A bioacumulação de Ni e Cd neste crustáceo apresentou ser dependente da maturidade dos indivíduos. Os organismos que apresentaram as maiores concentrações de Pb foram coletados nas áreas onde determinou-se as maiores concentrações totais no sedimento, apesar de não haverem apresentado relação com a concentração biodisponível no sedimento.

♦Para Ni, observa-se um aumento discreto nas concentrações comparando-se com valores obtidos entre 1991 e 1994. Já para as concentrações de Cd, o aumento observado foi de aproximadamente 40%.

♦Os valores calculados para Cd e Pb no crustáceo, em base úmida estão dentro dos valores encontrados em alimento marinho pela FDA (1994).

♦ Os caranguejos coletados próximo ao rio Sertão apresentaram os maiores fatores de concentração, tanto em função da água intersticial como em função do sedimento, para todos os metais estudados.

♦*C. granulata* mostrou-se um indicador satisfatório, principalmente, em relação às concentrações de Mn, Ni e Pb, porém, são relativamente móveis e podem regular a concentração de elementos como Cu e Mn em seus corpos, não devendo ser usados como único indicador da qualidade do ecossistema.

♦Uma melhor avaliação da potencialidade tóxica do ecossistema é obtida utilizando-se elementos de diferentes níveis tróficos, que apresentem diferentes hábitos alimentares, representando as diferentes fontes de metais às quais estão sujeitos.

9- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

♦ Para uma melhor identificação das fontes poluentes há a necessidade de um trabalho mais detalhado junto a cada estressor conhecido, a fim de se conhecer outros possíveis contaminantes e determinar, exatamente, que fonte é responsável por que poluente, para que se possa efetivamente controlar os aportes.

♦ Como o manguezal em estudo trata-se de uma área urbana, altamente antropizada e de um ecossistema responsável, direta ou indiretamente, pela alimentação humana, existe a necessidade de um contínuo monitoramento, não apenas das concentrações de metais, mas também de outros poluentes em potencial para o ecossistema.

♦ Outros organismos, de maior importância comercial (tainha, camarão, siri), e mais amplamente utilizados na alimentação humana, também devem ser estudados a respeito de seu potencial de bioacumulação.

♦ Estudos com *S. alterniflora* e outras macrófitas aquáticas para avaliar a possibilidade de sua utilização como tratamento para a remoção de metais de efluentes após tratamento convencional.

9.1- Propostas de manejo para os estressores artificiais impostos ao manguezal do Itacorubi

♦ Drenagem e tratamento do chorume gerado pelo aterro de lixo, com a possibilidade da utilização de tanques com *S. alterniflora* para a remoção de metais.

♦ Tratamento dos esgotos domésticos dos bairros Itacorubi, Santa Mônica, Trindade, Pantanal e Córrego Grande.

- ♦ Tratamento e reciclagem dos esgotos dos laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina.
- ♦ Programas de educação ambiental com as comunidades adjacentes ao manguezal do Itacorubi, visando um melhor comportamento, principalmente, á respeito de resíduos sólidos.
- ♦ Encaminhamento aos órgãos públicos competentes dos problemas causados à comunidade pela antropização do manguezal, para a efetivação do manejo.

10- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, P. **"Saltmarsh ecology"**. Cambridge studies in ecology. Cambridge University Press. 461 p. Cambridge, 1990.
- BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. **"Manual de análises em oceanografia química"**. Editora da FURG. 132p. Rio Grande, 1996.
- BEVILACQUA, J. E. **"Estudo sobre a caracterização e a estabilidade dos sedimentos do rio Tietê, Sp"**. Tese de doutoramento, Instituto de Química, USP, 171 p. São Paulo, 1996.
- BOLDRINI, C. V.; EYSINK, G. G. J.; MARTINS, M. C. "Metais pesados no Rio Cubatão (SP): resultados preliminares". **Anais do 15º Congresso Bras. Eng. Sanitária e Ambiental**. Vol. 2. Tomo IV. Belém, (1989).p 144-178.
- BOTO, K. J.; BUNT, J. S. "Tidal export of particulate organic matter from a Northern Australian mangrove system". **Estuarine Coastal Shelf Science**, (13):247-255. 1981
- BOWEN, H. J. M. **"Trace metals in biochemistry"**. Academic Press. 241p. London, 1966.
- BRANCO, J. O. "Aspectos ecológicos dos Brachyura (Crustácea: Decapoda) no manguezal do Itacorubi, SC, Brasil. In: SORIANO-SIERRA; SIERRA DE LEDO, B (eds). **Ecologia e gerenciamento do manguezal do Itacorubi**. NEMAR/CCB/UFSC.SDM/FEPEMA, 8:145-162. Florianópolis, 1998.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 020/86..** 24 p.1986.

- BUSCHINELLI, C. C. A.. **"Contaminação do solo, plantas e água subterrânea por Cd, Pb, Cr, Cu e Zn em área de aterro de lixo em Porto Alegre"**. Dissertação de mestrado. Centro de Ecologia, Instituto de Biociências. UFRGS, Porto Alegre, 132p. 1985.
- CARRAL, E.; VILLARES, R.; PUENTE,X; CABALLEIRA,A. "Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (North-West Spain)". **Marine Pollution Bulletin**, 30 (9), pp. 604-608. 1995.
- CARUSO, M. M. L. **"O desmatamento da Ilha de Santa Catarina de 1500 aos dias atuais"**. Ed. UFSC, 2^o edição, 258 p. Florianópolis, 1990.
- CARVALHO, C. E. V.; LACERDA, L. D. "Heavy metals in the Guanabara Bay biota: Why such low concentrations?" . **Ciência e Cultura**, 22 (2/3), pp. 184 -186.1992
- CASTILHOS JR, A. B.; SILVEIRA , S.S. B. "Caracterização física, química e granulométrica dos resíduos sólidos urbanos do município de Florianópolis-SC" **Anais do Primeiro Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental** , 2: 22-34, Tomo III. Rio de Janeiro, 1992.
- CECCA/FNMA. **"Uma cidade numa ilha: relatório sobre os problemas sócio ambientais da Ilha de Santa Catarina"**. Ed. Insular, Florianópolis, 1996.
- CECCA. **"Unidades de conservação e áreas na ilha de Santa Catarina: caracterização e legislação"**. Ed. Insular, 160p. Florianópolis, 1989.
- CELESC. **Levantamento aerofotogramétrico**. 1998.
- CETESB. **"Resíduos sólidos no mangue do Itacorubi, Florianópolis – Impacto Ambiental"**. Proposta CETESB nº 702425. 86p. 1979

- CHU, L. M.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H., "Variations en the chemical properties of landifill leachate". **Environm. Managem.** vol 18 (1), pp 105-117. New York, 1994.
- CINTRON, G.; LUGO, A. E.; POOL, D. J.; MORRIS, G. "Mangroves of arid environments in Puerto Rico and adjacent islands". **Biotropica**, vol 10 nº 2, pp. 110-121. 1978.
- CINTRON, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. "Los manglares de la costa brasilena: revision de la literatura II- Los manglares de Santa Catarina" Informe Técnico UNESCO. 68p. UFSC. Florianópolis, 1981.
- CINTRON, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. "Introducion a la ecologia del manglar". UNESCO- ROSTLAC. Montevideo, 1983.
- COMBER, S. D. W.; GUNN, A. M.; WHALLEY, C. "Comparison of the partioning of trace metals in the Humber and Mersey Estuaries". **Marine Pollution Bulletin**, 30 (12) pp. 851-860. Great Britain, 1995.
- DASKALAKIS, K. D.; O' CONNOR, T. P. " Normalization and elemental sediment contamination in the Coastal United States". **Environ. Sci. Techol.** (20), 2, 470-477. United States, 1995.
- DEAN, H. K.; MAURER, D.; VARGAS, J. A.; TINSMAN, C. H. "Trace metal concentration in sediment and invertebrates from the Gulf of Nicoya, Costa Rica". **Marine Pollution Bulletin**, 17 (3), pp. 128-131. 1986.
- DE LA CORTE, F. S. "Contribuição para o conhecimento do balanço de importação/exportação de matéria entre o manguezal do Rio Itacorubi e a Baía Norte proximal (Ilha de Santa Catarina, Brasil)" Trabalho de conclusão de curso. Centro de Ciências Biológicas, UFSC. Florianópolis, 1995.

- DE LAUNE, R.D.; NYMAN, J. A.; PATRICK JR., W. H. "Peat collapse, ponding and wetland loss in a rapidly submerging coastal marsh." **Journal of Coastal Research**, 10 (4) 1021-1030. Florida, 1994.
- DE PAULA, F. C. F. "**Biogeoquímica de elementos traço dos sedimentos de uma bacia de drenagem numa área não impactada da Costa Sudeste Brasileira (Ilha Grande, RJ)**". Tese de Doutorado. PPG-ERN, Departamento de Ciências Biológicas, UFSCar. 85p. São Carlos, 1986.
- DIN, Z. B. "Use of aluminium to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaska". **Marine Poll. Bull.**, (24), 10, 484-491. 1992.
- ELIOT, N. G.; SWAIN, R; RITZ, D. A. "Metal interaction during accumulation by the mussel *Mytilus edulis planatus*". **Marine Biology**, 93, pp.395-399. 1986
- ESTEVES. F. A. "**Fundamentos de limnologia**". FINEP. Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 1988.
- FREEDMAN, B. "**Environmental ecology – the ecological effects of pollution, disturbance and other stresses**". Chapter 3, p. 62-93. 2^o ed. Academic Press. San Diego. 1995.
- GORDOM, M.; KNAUER, G. A.; MARTIN, J. H. "*Mytilus californianus* as a bioindicator of trace metal pollution: variability and statistical considerations" **Marine Pollution Bulletin**, 11 pp. 195-198. 1980.
- HALL Jr, L. W.; ANDERSON, R. D. "A deterministic ecological risk assesment for copper in European saltwater environments" **Marine Pollution Bulletin**, 38 (3), pp. 207-218. 1999.

- ✕ HARBISON, P. "Mangrove muds- a sink and a source for trace metals". **Marine Polution Bulletin**, 17 (6) pp. 246-250. 1986.
- KJERFVE, B.; LACERDA, L. D.; "Mangroves of Brazil". In: LACERDA, L. D. (ed) **Conservation and sustainable utilization of mangrove forests in Latin America and Africa regions**. Part I – Latin America. ITTO/ISME, pp.245-272. Okinawa, 1993.
- KRUMBEIN, W.C. "Size frequency distribution of sediments". **Journal of Sedimentary Petrology**, 4: 65-77. 1934.
- ✕ LACERDA, L. D.; ABRÃO, J.J. "Heavy metal acumulation by mangrove and salt marsh intertidal sediments ". **Rev. Bras. Bot.** (7):49-52. 1984
- LACERDA, L. D.; RESENDE, C. E.; JOSÉ, D. M. V.; WASSERMAN, J. C.; FRANCISCO, M. C. "Mineral concentrations in leaves of mangrove trees". **Biotropica**, 17(3):260-262. 1985.
- LACERDA, L. D.; RESENDE, C. E.; JOSÉ, D. M. V.; FRANCISCO, M. C. "Metallic composition of mangrove leaves from the southeastern brazilian coast". **Rev. Bras. Biol.** , 46(2):395-399. Rio de Janeiro, 1986.
- LACERDA, L. D.; RESENDE, C. E. "Metal geochemistry in mangrove sediments". **Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira: Síntese dos Conhecimentos**, pp. 123-131. Cananéia, 1987.
- LACERDA, L. D.; MARTINELLI, L. A.; REZENDE, C. E.; MOZETO, A. A.; OVALLE, A. R. C.; VICTORIA, R. L.; SILVA, C. A. R.; NOGUEIRA, F. B. "The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle". **The Science of Total Environment**, (75) 169-180. Amsterdam, 1988.

- LACERDA, L. D.; RESENDE, C. E. "Mangrove carbon export to the sea: a reevaluation of a paradigm". **Anais do II Simpósio Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira**, vol. 2, pp.169-182. Águas de Lindóia, 1990.
- LACERDA, L. D.; CARVALHO C. E. V.; TANIZAKI, K. F.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. "The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizospheres". **Biotropica** 25 (3), 252-257. 1993.
- LACERDA, L. D.; ITTEKKOT, V.; PATCHIMEELAM, S.R. "Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between *Rizophora* and *Avicennia* soils in south-eastern Brazil". **Estuarine, Coastal and Shelf Sci.** (40), 713-720. Amsterdam, 1995.
- ✕ LACERDA, L. D. "Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems" ISME Mangrove Ecosystems Occasional Papers n ° 2. 65p. 1998.
- LAL, D. "The oceanic microcosm of particles". **Science** 198:997-1009. 1977
- LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. "Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter". **Earth Science Reviews**, 32, pp. 235-283. Amsterdam, 1992.
- LUQUE, C. J.; CASTELLANOS, E. M.; CASTILLO, J. M.; CONZALEZ, M.; GONZALES-VILCHES, M. C.; FIGUEROA, M. E. "Metals in halophytes of a contaminated estuary (Odiel saltmarshes, SW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, 38 (1), pp. 49-51. 1999.
- LU, F. C.. "**Basic toxicology. Fundamentals, target organs and risk assessment**". Ed. Taylor & Francis, 3° ed. Whashington, 1996.
- LUGO, A. E.; SNEDAKER, S. C. "The ecology of mangroves" **A. Rev. Ecol. Sust.** 1974.

- MANLY, R.; BLUNDELL, S. P.; FIFIELD, F. W.; McCABE, P. J. "Trace Metal concentration in *Mytilus edulis* L. from Laguna San Rafael, Southern Chile" **Marine Pollution Bulletin**, (32); pp. 444-448. 1996.
- MACKEY, A. P.; MACKAY, S. "Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane river, Australia". **Environmental Pollution**, 93 (2), pp. 205-209. 1996.
- MACKEY, A. P.; HODGINSON, M.C. "Concentrations and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane river, Australia". **Environmental Pollution**, 90(2), pp. 181-186. 1995.
- MEDINA, J.; HERNANDEZ, F.; PATOR, A.; BEFERULL, J. B.; BARBERA, C. "Determination of mercury, cadmium, chromium and lead in marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry". **Marine Pollution Bulletin**, 17 (1), pp. 41-44. 1986.
- MELO, G. A. S. "**Manual de identificação dos Brachyura (Caranguejos e Siris) do litoral brasileiro**". Editora Plêiade/ FAPESP, 604p. São Paulo, 1996.
- Mc NAMARA, E. E. "**Leachate from landfilling**". *Compost Science*, Emmaus, 12 (6):10-14. 1971.
- MORAES, C. M; QUEIRÓZ, R. R. U.; SOUZA, I. G.; SIERRA DE LEDO, B; SORIANO SIERRA, E. J. "O mangézal do Itacorubi: estudo da distribuição das espécies de ferro". **Atlas Colóquio Franco-Brasileiro**. Aquitaine Ocean, nº 3 pp. 179-186. Departement de Geologie et Oceanographie – URA/ CNRS 197 – Univerité de Bourdeaux 1. Talence, 1997

MOZETO, A. A.; PISTOLATO, M. L.; NÓBREGA, J. A. V. "Determinação espectrofotométrica de sulfetos totais em águas naturais empregando injeção em fluxo". **V Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)**. Salvador, 1989.

OCHIALI, E. I. "Toxicity of heavy metals and biological defense . Principles and applications in bioinorganic chemistry – VII". **Journal of Chemical Education**, 72 (6), p. 479-483. 1995.

* ODUM, W. E.; Mc IVOR, C.C.; SMITH, T. J. "The ecology of the mangrove of South Florida- a community profile " US Fish and Wildlife Service. Office of Biological Services. FWS/PBS – 81/24, 144p.. Washington D.C., 1982

OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L D.; SILVA, C. A. R. "Factors affecting the hydrochemistry of a mangrove tidal creek, Sepetiba bay, Brazil". **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 31, 629-650. 1990.

PAEZ-OSUNA, F.; ZAZUETA-PADILLA, H. M.; IZAGUIRRE-FIERRO, G. "Trace metals in bivalves from Navachiste Lagoon, Mexico". **Baseline, Marine Poll. Bull.** 22 (6) pp. 305-307. 1991.

* PANITZ, C. M. N. "Produção e decomposição de serrapilheira no mangue do Itacorubi, Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil (27° 35' S – 48° 31' W)" Tese de Doutorado. PPG-ERN, Departamento de Ciências Biológicas, UFSCar. São Carlos, 1986.

PANITZ, C. M. N. "Decomposição em um manguezal" In: **Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. 1-S; intese de Conhecimentos** 1: 110-127. ACIESP. São Paulo, 1987.

- * PANITZ, C. M. N. "Ecological aspects of a saltmarsh ecosystem in Santa Catarina Island, Brazil" In: **Coastal Plant Communities of Latin America**. U. Seeliger. Academic Press. New York, 1992.
- PANITZ, C. M. N. "**Manguezais de Santa Catarina (limite austral): estrutura, função e manejo**". Trabalho apresentado ao Depto de Biologia UFSC como requisito para concurso público para professor titular. Florianópolis, 1993.
- * PANITZ, C. M. N.. "Ecological description of the Itacorubi mangrove, Ilha de Santa Catarina, Brazil". In: KJERFVE, B.; LACERDA, L.D.; DIOP, E. S. (eds), **Mangrove Ecosystem Studies in Latin America and Africa**. UNESCO pp. 104-225. Paris, 1997.
-
- PHILLIPS, D. J. H.; RAINBOW, P. S. "Strategies of metal sequestration in aquatic organisms" **Marine Environmental Research** 28, pp. 207-210. 1989.
- PHILLIPS, D. J. H.; SEGAR, D. A.. "Use of bio-indicators in monitoring conservative contaminants: program design imperatives". **Marine Pollution Bulletin**, 17; pp. 10-17. 1986.
- POWELL, M. I.; WHITE, K. N. "heavy metal accumulation by barnacles and its implication for their use as biological monitors". **Marine Environmental Research**, 30, pp. 91-118. Inglaterra, 1990.
- PRIDMORE, R. D.; ROPER, D. S.; HEWITT, J. E. "Variation in composition and condition of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, along a pollution gradient in Manaku Harbour, New Zealand". **Marine Environmental Research**, 30, pp. 163-177. England, 1990.

- QUEIROZ, R. U.; STADLER, E.; SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E.J.; HASS, P. . "Heavy metal pollution of Santa Catarina Island, Brazil". **Proc. VIII Symp. Coastal and Ocean. Manag.**, 3: 3326-3333. 1993.
- QUEIRÓZ, R. U.; SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E.J.. "Ocorrência e ciclagem de metais pesados no manguezal do Itacorubi, SC, Brasil" **ACIESP** 1, pp. 371-375. São Paulo, 1994.
- QUEIRÓZ, R. U.; SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E.J.; DUTRA, S. J.; HASS, P. "Observations of metallic elements transportation in estuarine environment". In: SORIANO-SIERRA; SIERRA DE LEDO, B (eds). **Ecologia e gerenciamento do manguezal do Itacorubi**. NEMAR/ CCB/ UFSC.SDM/ FEPEMA, 21:323-328. Florianópolis, 1998.
- RAINBOW, P. S. "Accumulation of Zn, Cu and Cd by crabs and barnacles". **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 21, pp. 669-689. 1985.
- RAINBOW, P. S.; WHITE, S. L. "Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle". **Hidrobiologia**, 174, pp. 245-262.1989
- RAINBOW, P. S. ; PHILIPS, D. J. H. "Cosmopolitan Biomonitors Of Trace Metals" **Marine Pollution Bulletin** 26(11): 593-601. 1993
- REEVE, R. N. "Environmental Analysis" . ACOL. Ed. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 1994.
- RIOS, E. C. "**Seashells of Brazil**". Editora da FURG. 2 º edição, 429p. FURG. Rio Grande, 1994.

ROUSSEAU, P.; CASTILHOS Jr, A. B.; VERMANDE, P.; NAVARRO, A. "Estimativa da distribuição dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil". **Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol.2, tomo II, pg. 523-534. Belém, 1989.

ROSS, W. R.. "Factors influencing the chemical characteristics of landfill leachates". **Water S.A.** 16 (4), pp. 275-280. 1990.

SALOMONS, W.; FOSTNER, U. "**Metals in the hydrocycle**". Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 349, 1984

SHINE, J. P.; IKA, R. V. ; FORD, T. E. "Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford Harbor marine sediments". **Env. Sci. Technol.** (29),7, 1781-1788. 1995

SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E. J.. "Mangrove swamps and coastal lagoons: uses and stressors". **Proc. 4º Symposium on Coastal and Ocean Management/ Coastal Zone 85**, ASCE, 1:1170-1178. Baltimore, 1985.

* SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E. J.; QUEIRÓZ, R. U.. "Pathways of metallic elements between structural components of a mangrove ecosystem in the southern region of Brazil". In: SORIANO-SIERRA; SIERRA DE LEDO, B (eds). **Ecologia e gerenciamento do manguezal do Itacorubi**. NEMAR/CCB/UFSC.SDM/FEPEMA, 22:329-336. Florianópolis, 1998.

SILVA, C. A. R. ; LACERDA, L. D. ; REZENDE, C. E. "Metals reservoir in a red mangrove forest". **Biotropica** 22(4): 339-345, 1990.

SILVA, M. R.; LAMOTTE, M.; DONARD, O. F. X.; SORIANO-SIERRA, E. J.; ROBERT, M. "Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and southern bay in Florianópolis island". **Environmental Technology**, vol. 17, pp. 1035-1046. 1996.

- SMITH, L. B.; WASSHAUSEN, D.C.; KLEIN, R. M. "**Flora Ilustrada Catarinenese. I Parte – Gramíneas**". Ed. Herbário Barbosa Rodrigues, pp. 401- 435. Itajaí, 1981
- SORIANO-SIERRA, E. J.; SILVA, J. R. B. M.; DRENER, R. B.; BRANCO, J. O. "**Aspectos ecológicos do manguezal do Itacorubi, Santa Catarina, Brasil**". NEMAR, UFSC. Série de Contribuições Científicas nº 16, 32p.. Florianópolis, 1986.
- ✱ SORIANO-SIERRA, E. J. "**Caracterização ecológica dos biótopos e sua ocupação pelas comunidades vegetais no manguezal do Itacorubi (Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil)**". Trabalho apresentado ao Depto de Biologia UFSC como requisito para concurso público para professor adjunto. Florianópolis, 1993.
- SORIANO-SIERRA, E. J. "Fluxos de maré e interferências antropogênicas à hidrodinâmica no interior de um manguezal naturalmente estressado. Estudo de caso". **Atlas Colóquio Franco-Brasileiro**. Aquitaine Ocean, nº 3 pp. 163-178. Departement de Geologie et Oceanographie – URA/ CNRS 197 – Université de Bordeaux 1. Talence, 1997
- SORIANO-SIERRA, E. J.; SIERRA DE LEDO, B.; QUEIRÓZ, R. U.. "Ecological costs of urban expansion in a mangrove ecosystem. A case studied." In: SORIANO-SIERRA, E. J.; SIERRA DE LEDO, B. (eds). **Ecologia e gerenciamento do manguezal de Itacorubi**. NEMAR/CCB/UFSC. SDM/PEPEMA, cap. 25 pp. 369-378. Florianópolis, 1998.
- ✱ SORIANO-SIERRA, E. J.; DE LA CORTE, F. S.; SIMONASSI, J. C.; SIERRA, M. M. S.. "Caracterização hidrológica do manguezal de Itacorubi e intercâmbios de água e matérias particuladas e dissolvidas entre o ecossistema e a baía Norte adjacente". In: SORIANO-SIERRA, E. J.; SIERRA DE LEDO, B. (eds). **Ecologia e gerenciamento do manguezal de Itacorubi**. NEMAR/CCB/UFSC. SDM/PEPEMA, cap. 19 pp. 289-312. Florianópolis, 1998.

- SOUZA, H. B.; DERISIO, J. C. **"Guia técnico de coleta de amostras de água"** CETESB. São Paulo, 1977.
- STANFORD, R.; HAM, R.; ANDERSON, M; STEGMMAN, R. "Development of synthetic municipal landfill leachate" **Journal Water Pollution Control Federation**, pg 51(7):1965-1975. Whashington, 1979.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. **"Aquatic chemistry"**. Ed..Wiley. 780 p. New York, 1981.
- SUGUIO, K. **"Introdução a sedimentologia"**. Edgar Blucher, Editora da USP. 317p. São Paulo, 1973.
- TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. "Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in mangrove swamp in Hong Kong". **Marine Pollution Bulletin**, 31 (4-12); pp.254-261. 1995.
- TAM, N. F. Y.; LI, S. H.; CHEN, G. Z.; LI. M. S.; WONG, Y. S. "Nutrients and heavy metal contamination of plants and sediments in Futian mangrove forest". **Hydrobiologia**, 295, pp.149-158. 1995.
- TEDESCO, M. .; VOLKWEISS, S. J. , BOHEN, H. **"Análises de solo, plantas e outros materiais. Boletim Técnico nº 5"**. Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS. Porto Alegre, 1985.
- TESSIER, A.; TURNER, D. R.; **"Metal speciation and bioavaibility in aquatic systems"**. IUPAC Series on Analytical and Phisical Chemistry on Enviromental Systems. Vol.3. Ed. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, 1995.
- TUREKIAN, K. K. "The fate of metals in the oceans". **Geochim Cosmochim Acta** 41:1139-1144. 1977.

- URSERO, J.; REGALADO, E. G.; GRACIA, I. "Trace metals in the bivalve mollusc *Chamalea galina* from the Atlantic Coast of Southern Spain ". **Marine Pollution Bulletin**, (32)305-310. 1996.
- VAN LOON, J. C. "**Selected methods of trace metal analysis**". Ed. John Wiley & Sons, 357 p. USA. 1985.
- VOGEL, A. I. "**Análise química quantitativa**". 5º ed. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992.
- WENTWORTH, C. K. A "Scale of grade and class term for Clastic Sediments". **Journal of Geology**, 30: 377-392. 1922.
- WILLIAMS, T. P.; BUBB, J. M.; LESTER, J. N. "Metal accumulation within salt marsh environments: a review" . **Marine Pollution Bulletin**, 28 (5), pp. 277-290. 1994.
- ZAUKE, G. P.; HARMS, J.; FOSTER, B. A. "Cadmium, lead, copper and zinc in *Elminius modestus* Darwin (crustacea, cirrepedia) from Waitemata and Manaku Harbours, Auckland, New Zealand". **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, 26, pp.405-415. 1992.

ANEXO 1- CONCENTRAÇÕES BACKGROUND DE METAIS.

Tabela 29: Concentrações médias de elementos metálicos na crosta terrestre, em sedimentos e no folhelho.

Elemento (peso seco)	Crosta Terrestre (a)	Sedimento (b)	Solo (c)	Folhelho (d)
Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,11	0,17	0,06	0,3
Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	50	33	20	45
Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	950	770	850	850
Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	80	52	40	68
Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	14	19	10	20
Fe (%)	4,1	4,1	3,8	4,7
Al (%)	8,2	7,2	7,1	8,0

a,b)Bowen,1979, apud Salomons, 1984; c) Bowen, 1966; d) Turekian & Wedepohl, 1961.

Tabela 30: Concentrações médias de metais na biota (Bowen, 1966)

Elemento	Plantas Marinhas	Plantas Terrestres	Animais Marinhos	Animais Terrestres
Cd	0,4	0,6	0,15 – 3	0,5
Cu	11	14	4 – 5 0	24
Mn	53	630	1 – 60	0,2
Ni	3	3	0,4-25	0,8
Pb	8,4	2,7	0,5	2

Tabela 31: Concentrações médias dos metais estudados em tecidos de plantas (peso seco) (Bowen, 1966))

Elemento ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Plâncton	Briófitas	Gymnospermas	Angiospermas	Bactérias	Fungos
Cd	0,4	0,1	0,24	0,64		4
Cu	200	7	15	14	42	15
Mn	75	290	330	630	30	25
Ni	36	2,5	1,8	2,7		1,5
Pb	5	3,3	1,8	2,7		50

Tabela 32: Concentrações metálicas em organismos (Bowen, 1966)

Elemento	Tecidos Moles ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso seco)				Tecidos Duros ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso seco)	
	Mollusca	Crustacea	Pisces	Mamalia	Moluscos (CaCO_3)	Ossos de Mamíferos
Al	50	15	10	<3	440	<8
Cd	3	0,15	3		0,035	1,3
Cu	20	50	8	2,4	25	1
Fe	200	20	30	160	900	200
Mn	10	2	0,8	0,2	4,8	0,19
Ni	4	0,4	1	<1		<3,5
Pb	0,7	0,3	0,5	4		12

Tabela 33: Quantidade de metais presentes na dieta humana e sua toxicidade.

Elemento	Quantia dos elementos presente na dieta humana (mg dia ⁻¹)		
	Normal	Tóxico	Letal
Cd	0,6 (a) 0,06 (b)	3	16 (1)
Cu	2 – 5 (a)	250-500	20 (1)
Mn	3 – 9 (a)		50 (1)
Ni	0,3 – 0,5 (a)		
Pb	0,3 - 0,4 (a) 0,005 – 0,010 (b)		10000 (2)

a) Bowen, 1966; b) FDA, 1994; 1) Letal para ratos; 2) Letal para humanos.

Tabela 34: Características gerais dos metais estudados (Bowen, 1966)

Elemento	Solos ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Sedimento ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Água Doce (mg.l^{-1})	Água Marinha (mg.l^{-1})	Ar ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Plantas Terrestres ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Plantas Marinhas ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Animais Terrestres ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Animais Marinhos ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Função	Fontes de Poluição	Toxicidade
Cd	0,06	0,17	0,08	0,00011		0,6	0,4	0,5	0,15 - 3			Moderada à todos os organismos, cumulativo em mamíferos
Cu	20	33	0,003	0,01	0,02	14	11	24	4 - 50	Essencial à todos os organismos, constituinte de enzimas e proteínas	Mineração; fumaça industrial; na agricultura como fungicida.	Muito tóxico para algas, fungos e sementes; alta para invertebrados; moderada para mamíferos.
Mn	850	770	0,012	0,002		630	53	0,2	1 - 60	Essencial à todos os organismos, ativador enzimático; constituinte de metalotioneínas e proteínas do sangue de humanos e moluscos.		Moderadamente tóxico, poucos fungos são adaptados a altas concentrações.
Ni	40	52	0,01	0,0054		3	3	0,8	0,4-25		Poluição local da água e do ar por fumaça e rejeitos industriais.	Muito tóxico para plantas e moderadamente para mamíferos, provavelmente carcinogênico.
Pb	10	19	0,005	0,00003		2,7	8,4	2	0,5		Poluição da água por mineração e por combustíveis contendo tetrametil-chumbo	Muito tóxico para a maioria das plantas, moderada para mamíferos, porém cumulativo.
Fe	3,8	4,1	0,67	0,01	3	140	700	160	400	Essencial à todos os organismos; catalisador enzimático		Leve a todos os organismos
Al	7,1	7,2	0,24	0,003	3	500	60	4 - 100	10 - 50	Pode ativar enzimas e ser necessário para musgos e sementes		Moderada para a maioria das plantas; leve para mamíferos

ANEXO 2: CORRELAÇÕES LINEARES

Tabela 35: Regressão linear para os parâmetros físico químicos e metais dissolvidos determinados na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

	pH	Eh	S%o	STD	Cond.	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
pH	1									
Eh	-0,983*	1								
S%o	-0,612	0,595	1							
STD	-0,605	0,586	0,999*	1						
Cond.	-0,609	0,592	0,999*	0,999*	1					
Cd	0,969*	-0,914*	-0,593	-0,590	-0,592	1				
Cu	0,801	-0,693	-0,435	-0,435	-0,427	0,838*	1			
Mn	0,661	-0,668	0,169	0,179	0,176	0,602	0,601	1		
Ni	-0,556	0,422	0,630	0,640	0,636	-0,723	-0,642	0,007	1	
Pb	-0,839*	0,817	0,944*	0,941*	0,942*	-0,816	-0,645	-0,160	0,676	1

*indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 36: Regressão linear para os parâmetros físico-químicos, fração de argila, SVÁ e concentração fracamente ligada de metais determinados no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). SVA: sulfeto volatilizável por ácido; < 2µm: porcentagem de argila na amostra; MO: matéria orgânica; CT: carbonato total.

	SVA	<2 µm	Eh	pH	MO	CT	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Fe	Al
SVA	1												
< 2 µm	-0,392	1,000											
Eh	-0,843*	0,163	1,000										
pH	-0,091	0,264	-0,449	1,000									
MO	-0,413	0,149	0,246	0,376	1,000								
CT	-0,294	0,523	0,590	-0,680	-0,178	1,000							
Cd	-0,735	0,792	0,317	0,578	0,356	0,128	1,000						
Cu	0,341	-0,841*	-0,078	-0,438	-0,623	-0,255	-0,713	1,000					
Mn	-0,870*	0,631	0,583	0,387	0,687	0,196	0,877*	-0,738	1,000				
Ni	-0,148	0,356	0,156	0,075	0,834*	0,211	0,192	-0,755	0,503	1,000			
Pb	-0,390	0,222	0,513	-0,454	-0,657	0,588	0,193	0,297	0,016	-0,610	1,000		
Fe	0,826	-0,144	-0,828	0,234	0,132	-0,381	-0,436	-0,153	-0,458	0,360	-0,791	1,000	
Al	-0,553	0,658	0,323	0,384	0,840*	0,192	0,696	-0,924*	0,876*	0,835*	-0,349	-0,011	1,000

* indica correlação significativa à $p < 0,05$

Tabela 37: Regressão linear para os parâmetros físico-químicos, fração de argila, SVA e concentração total de metais determinados no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). SVA: sulfeto volatilizável por ácido; < 2µm: porcentagem de argila na amostra; MO: matéria orgânica; CT: carbonato total.

	SVA	< 2µm	Eh	pH	MO	CT	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Fe	Al
SVA	1,000												
< 2 µm	-0,392	1,000											
Eh	-0,843*	0,163	1,000										
pH	-0,082	0,261	-0,458	1,000									
MO	-0,412	0,145	0,241	0,366	1,000								
CT	-0,294	0,523	0,590	-0,683	-0,187	1,000							
Cd	0,563	0,432	-0,576	0,140	0,115	0,138	1,000						
Cu	-0,512	0,918	0,109	0,566	0,216	0,208	0,219	1,000					
Mn	-0,488	0,844*	0,183	0,473	0,646	0,230	0,415	0,842*	1,000				
Ni	-0,206	0,811	0,173	0,016	0,449	0,583	0,672	0,591	0,841*	1,000			
Pb	-0,394	0,163	0,562	-0,283	0,769	0,394	0,144	-0,005	0,483	0,615	1,000		
Fe	0,811	0,147	-0,905*	0,324	-0,160	-0,247	0,862*	0,061	0,081	0,234	-0,317	1,000	
Al	0,316	-0,299	-0,022	-0,346	0,520	0,056	0,415	-0,511	0,019	0,315	0,726	0,174	1,000

* indica correlação significativa à $p < 0,05$

Tabela 38: Regressão linear para os parâmetros físico-químicos, fração de argila, SVA e porcentagem biodisponível de metais determinados no sedimento do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). SVA: sulfeto volatilizável por ácido; < 2µm: porcentagem de argila na amostra; MO: matéria orgânica; CT: carbonato total.

	SVA	< 2µm	Eh	pH	MO	CT	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Fe	Al
SVA	1												
< 2µm	-0,392	1											
Eh	-0,843*	0,163	1										
pH	-0,082	0,261	-0,458	1									
MO	-0,412	0,145	0,241	0,366	1								
CT	-0,294	0,523	0,590	-0,683	-0,187	1							
Cd	-0,643	-0,216	0,346	0,475	0,416	-0,517	1						
Cu	0,400	-0,768	-0,048	-0,594	-0,699	-0,062	-0,120	1					
Mn	-0,972*	0,299	0,764	0,218	0,577	0,106	0,756	-0,464	1				
Ni	0,013	-0,878*	0,005	0,068	0,129	-0,692	0,653	0,502	0,126	1			
Pb	-0,182	0,271	0,169	-0,175	-0,796	0,370	-0,074	0,330	-0,013	-0,295	1		
Fe	0,691	-0,266	-0,657	0,186	0,373	-0,417	-0,351	-0,155	-0,537	0,088	-0,815*	1	
Al	-0,529	0,702	0,118	0,541	-0,113	0,078	0,317	-0,466	0,453	-0,403	0,615	-0,632	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 39: Regressão linear para matéria orgânica, carbonatos totais e metais totais determinados no testemunho coletado próximo ao aterro de lixo do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). MO: matéria orgânica; CT: carbonato total.

	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	MO	CT
Cd	1						
Cu	-0,422	1					
Mn	0,809	0,017	1				
Ni	-0,374	0,983*	0,136	1			
Pb	0,330	0,425	0,743	0,546	1		
MO	-0,316	-0,423	-0,279	-0,360	-0,469	1	
CT	-0,163	0,527	0,321	0,636	0,860*	-0,287	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 40: Regressões lineares para as características biométricas e metais em *Mytella guyanensis* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	COMP	PESO	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
COMP	1						
PESO	0,999*	1					
Cd	0,179	0,140	1				
Cu	-0,567	-0,534	-0,912*	1			
Mn	-0,703	-0,731	0,573	-0,186	1		
Ni	0,518	0,484	0,934*	-0,998*	0,243	1	
Pb	-0,171	-0,210	0,938*	-0,714	0,820	0,754	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 41: Regressões lineares para as características biométricas e metais em *Chasmagnatus granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	COMP	PESO	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
COMP	1						
PESO	0,967*	1					
Cd	0,929*	0,902*	1				
Cu	-0,321	-0,410	-0,571	1			
Mn	0,276	0,145	-0,052	0,765	1		
Ni	-0,062	-0,162	-0,367	0,959*	0,910*	1	
Pb	0,372	0,374	0,060	0,656	0,788	0,794	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 42: Correlações entre o teor de Cd nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, *S. alterniflora*, *M. guyanensis* e *C. granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	AI	SED	CH	SP PA	SP PS	MY
AI	1					
SED	0,014	1				
CH	0,306	-0,947*	1			
SPPA	0,983*	-0,167	0,474	1		
SPPS	0,288	-0,953*	0,999*	0,457	1	
MY	0,963*	0,284	0,037	0,897*	0,018	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 43: Correlações entre o teor de Cu nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, *S. alterniflora*, *M. guyanensis* e *C. granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	AI	SED	CH	SPPA	SPPS	MYT
AI	1					
SED	0,099	1				
CH	0,683	-0,560	1			
SPPA	0,203	0,027	0,493	1		
SPPS	-0,484	-0,645	0,281	0,520	1	
MYT	-0,927*	0,069	-0,923*	0,166	0,727	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 44: Correlações entre o teor de Mn nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, *S. alterniflora*, *M. guyanensis* e *C. granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	AI	SED	CH	SPPA	SPPS	MYT
AI	1					
SED	0,415	1				
CH	0,516	-0,251	1			
SPPA	0,648	0,582	0,542	1		
SPPS	0,198	0,365	-0,385	0,275	1	
MYT	0,558	-0,750	0,850*	-0,002	0,670	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 45: Correlações entre o teor de Ni nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, *S. alterniflora*, *M. guyanensis* e *C. granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	AI	SED	CH	SPPA	SPPS	MYT
AI	1					
SED	0,464	1				
CH	-0,126	0,598	1			
SPPA	0,215	0,582	0,814	1		
SPPS	0,240	-0,314	-0,016	0,455	1	
MYT	-0,987*	-0,340	0,999*	0,985*	0,839*	1

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

Tabela 46: Correlações entre o teor de Pb nas amostras de água intersticial, sedimento biodisponível, *S. alterniflora*, *M. guyanensis* e *C. granulata* do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC)

	AI	SED	MY	CH	SPPA	SPPS
AI	1					
SED	-0,232	1				
CH	-0,798	0,772	0,0705	1		
SPPA	-0,263	-0,877*	0,899*	-0,372	1	
SPPS	-0,921*	-0,164	0,899*	0,500	0,617	1
MY	-0,658	-0,580	1	0,070	0,899*	0,899*

* indica correlação significativa à $p < 0,05$.

ANEXO 3 - FATORES DE CONCENTRAÇÃO

Tabela 47: Bioacumulação de elementos da água do mar por organismos

Elemento	Fator de Concentração (FC)		
	Plâncton	Alga Marrom	Molusco
	(a)	(b)	(c)
Al	25000	1550	
Cd	910	890	2260000
Cu	17000	920	
Fe	87000	170000	291500
Mn	9400	6500	55500
Ni	1700	140	12000
Pb	41000	70000	291500

FC = fator de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$ no organismo / $\mu\text{g.l}^{-1}$ na água)

a), b) Bowen, 1966; c) Reeve, 1994.

Tabela 48: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em de *S. alterniflora* em relação à concentração na fase dissolvida da água intersticial, manguezal do Itacorubi. PA = parte aérea (folhas e caule); PS = parte subterrânea (raízes e rizomas).

	FC Spartina/Água Intersticial									
	A1		A2		A3		A4		A5	
	PA	PS	PA	PS	PA	PS	PA	PS	PA	PS
Cd	351,6	1906,0	93724,5	750285,2	782,1	1461,9	1724,4	4088,6	257,1	483,0
Cu	85,6	2061,6	483,0	39828,4	43,4	52,1	134,4	236,0	18,1	1,9
Mn	5036,7	9144,2	1,9	24427,7	42,6	106,6	54,4	315,6	125,4	246,1
Ni	67,5	223,2	246,1	41015,6	281,3	969,3	264,9	363,9	147,0	220,7
Pb	774,7	1167,9	220,7	988156,0	2596,2	5937,6	1822,8	5322,0	394,8	1657,2

Tabela 49: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em de *S. alterniflora* em relação à concentração no sedimento (fração mobilizável), manguezal do Itacorubi. PA = parte aérea (folhas e caule); PS = parte subterrânea (raízes e rizomas).

FC <i>Spartina</i> /Sedimento										
	A1		A2		A3		A4		A5	
	PA	PS	PA	PS	PA	PS	PA	PS	PA	PS
Cd	0,7	3,8			11,4	21,4	223,0	528,8	23,7	44,5
Cu	8,4	201,6	2,7	4,0	1,2	1,4	18,5	32,6	0,9	0,1
Mn	0,52	0,95	1,83	1,98	0,58	1,46	1,50	8,70	1,33	2,61
Ni	1,7	5,8	0,4	9,5	4,3	14,9	4,8	6,6	1,3	1,9
Pb	0,5	0,8	0,9	3,5	7,4	16,8	2,7	7,8	0,8	3,2

Tabela 50: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em de *M. guyanensis* em relação à concentração de metais dissolvida na água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

FC <i>M. guyanensis</i> /Água Intersticial			
	A1	A2	A3
Cd	$2,27 \times 10^3$	$1,96 \times 10^5$	$3,48 \times 10^3$
Cu	$8,03 \times 10^2$	$4,15 \times 10^4$	32,5
Mn	$2,27 \times 10^3$	$1,43 \times 10^4$	31,7
Ni	26,8	$1,12 \times 10^3$	$2,01 \times 10^2$
Pb	$2,74 \times 10^2$	$1,36 \times 10^5$	$1,11 \times 10^3$

Tabela 51: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em de *M. guyanensis* em relação à concentração no sedimento (fração mobilizável), manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

	FC <i>M. guyanensis</i> /Sedimento		
	A1	A2	A3
Cd	4,56		50,86
Cu	78,56	415,64	0,88
Mn	0,24	1,16	0,43
Ni	0,69	26,01	3,07
Pb	0,19	47,79	3,15

Tabela 52: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em de *C. granulata* em relação à concentração na fase dissolvida da água intersticial do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

	FC <i>C. granulata</i> /Água Intersticial				
	A1	A2	A3	A4	A5
Cd	238	142000	279	342	542
Cu	3320	55100	418	693	357
Mn	3700	27700	88,8	166	640
Ni	25,4	2270	74,4	265	150
Pb		127000		1850	149

Tabela 53: Fator de concentração para Cd, Cu, Mn, Ni e Pb em de *C. granulata* em relação à concentração no sedimento (fração mobilizável) do manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC).

	FC <i>C. granulata</i> /Sedimento				
	A1	A2	A3	A4	A5
Cd	0,48		4,08	44,24	49,95
Cu	324,75	552,60	11,33	95,66	17,40
Mn	0,56	0,78	0,85	3,19	3,24
Ni	0,66	52,80	1,14	4,80	1,31
Pb		44,58		2,70	2,90